

# **Dithienothiazin als starker Donor in funktionellen Chromophoren – Diversitätsorientierte Synthese und physikalisch-organische Charakterisierung**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Lars May**

aus Langenfeld (Rhld.)

Düsseldorf, Juni 2020



Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 16.09.2020

Ich versichere eidesstattlich, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 09.06.2020

---

Lars May



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2016 bis Juni 2020 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I: Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt. Durch ein Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie wurden die Forschungsarbeiten von März 2017 bis März 2019 gefördert.



Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder in Form von Vorträgen bzw. Postern auf Fachtagungen präsentiert.

## Publikationen

- (1) L. May, T. J. J. Müller, *Widely Electronically Tunable 2,6-Disubstituted Dithieno[1,4]thiazines – Electron-Rich Fluorophores up to Intense NIR Emission* *Chem. Eur. J.* **2020**, DOI: 10.1002/chem.202000859 (**cover picture**)
- (2) L. May, T. J. J. Müller, *Electron-Rich Phenothiazine Congeners and Beyond: Synthesis and Electronic Properties of Isomeric Dithieno[1,4]thiazines* *Chem. Eur. J.* **2020**, 26. DOI: 10.1002/chem.202000137 (**frontispiece**)
- (3) L. May, S. Daniel, T. J. J. Müller, *Diversity-Oriented Approach to Functional Thiophene Dyes by Suzuki Coupling-Lithiation One-Pot Sequences* *Organic Chemistry Frontiers*, **2020**, 7, 329–339. DOI: 10.1039/C9QO01318K
- (4) L. May, T. J. J. Müller, *Dithieno[1,4]thiazines and Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines – Organometallic Synthesis and Functionalization of Electron Density Enriched Congeners of Phenothiazine Molecules* **2020**, 25, 2180. DOI: 10.3390/molecules25092180

Darüber hinaus erschienen folgende Publikationen (bzw. sind in Vorbereitung), die jedoch nicht direkt Teil der vorliegenden Arbeit sind:

- (1) P. Niesobski, J. Nau, L. May, A. Moubait, T. J. J. Müller, *A mild and sequentially Pd/Cu-catalyzed domino synthesis of acidochromic Indolo[3,2-a]carbazoles – Free bases of apocyanine dyes* *Dyes and Pigments* **2020**, 173, 107890. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107890
- (2) L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, *The interplay of conformations and electronic properties in N-aryl phenothiazines* *Organic Chemistry Frontiers*, **2020**, 7, 1206–1217. DOI: 10.1039/D0QO00182A (**cover picture**)
- (3) L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, „*Mechanochrome Phenothiazine*“ (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.
- (4) L. Biesen, L. May, T. J. J. Müller, *Communicating chromophores – aroyl-S,N-ketene acetal-based bichromophores with aggregation switchable fluorescence properties as multifunctional analytical tools* (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.
- (5) L. Kloeters, L. May, T. J. J. Müller, „*TADF-Phenothiazine*“ (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

## Vortrag auf Fachtagung

*Concatenation of Suzuki-Coupling and Organolithium-Chemistry: A Rapid One-Pot Access to Functional Thiophenes*, L. May, 17th Ferrocene Colloquium, **2019**, Rostock, Deutschland.

## Posterpräsentationen auf Fachtagungen

- (1) *All Depends on Connectivity – Dithieno[1,4]thiazines as Tunable Electron-Rich Redox Active Fluorophores*, L. May, T. J. J. Müller, *Central European Conference on Photochemistry*, **2020**, Bad Hofgastein, Österreich.
- (2) *Divergent Lithiation-Trapping One-Pot Sequences: A Diversity-Oriented Approach to Functional Thiophenes*, L. May, S. Daniel, T. J. J. Müller, *OMCOS20*, **2019**, Heidelberg, Deutschland.
- (3) *One-pot Synthesis of Donor-Acceptor Conjugates and their Solar Cell Application*, L. May, T. J. J. Müller, *7th International Conference on Multicomponent Reactions and Related Chemistry*, **2018**, Düsseldorf, Deutschland.

## Betreute Bachelorarbeiten

Zwei Bachelorarbeiten wurden basierend auf den der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Promotionsstudien von mir konzipiert und betreut. Die Betreuung belief sich jeweils auf die Anleitung zum praktischen Arbeiten und die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse. Diese Ergebnisse wurden daher zum Teil in dieser Arbeit übernommen und sind untenstehend kenntlich gemacht.

- (1) F. E. Fortugno, Bachelorarbeit, *Synthese von neuartigen Dithienothiazin-Acceptor-Konjugaten*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
  - Erprobung von Synthesekonzepten zur Synthese der Dithieno[1,4]thiazine **1**.
- (2) S. Daniel, *Entwicklung einer Dreikomponenten-Kupplungs-Lithierungs-Kupplungs-Sequenz*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2018**.
  - Optimierungen der *SLiBS*-Sequenz, Synthese der Verbindungen **8i**, **10a** – **10k**.

## **Eigenbeteiligung**

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.2.4 („2,6-Difunktionalisierung von Dithieno[1,4]thiazinen im Ein-Topf-Verfahren“) und Kapitel 3.2.7 („Elektronische Eigenschaften 2,6-difunktionalisierter Dithieno[1,4]thiazine“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. May, T. J. J. Müller, *Widely Electronically Tunable 2,6-Disubstituted Dithieno[1,4]thiazines – Electron-Rich Fluorophores up to Intense NIR Emission Chem. Eur. J.* **2020**, DOI: 10.1002/chem.202000859). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische, photophysikalische, elektrochemische und quantenchemische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die Messungen der Fluoreszenzlebensdauern wurden von Kristoffer Thom durchgeführt. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

**Schemata** 52, 53

**Abbildungen** 53, 54, 55, 56, 57, 62, 63, 68, 70, 71, 72, 73, 78, 79, 81

**Tabellen** 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.1 („Das Dithieno[1,4]thiazin-Donorsystem“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. May, T. J. J. Müller, *Electron-Rich Phenothiazine Congeners and Beyond: Synthesis and Electronic Properties of Isomeric Dithieno[1,4]thiazines Chem. Eur. J.* **2020**, 26. DOI: 10.1002/chem.202000137). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische, photophysikalische, elektrochemische und quantenchemische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

**Schemata** 15, 16

**Abbildungen** 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 37, 40

**Tabellen** 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.2.3 („Entwicklung von Ein-Topf-Verfahren zur Funktionalisierung von Thiophenen“), Kapitel 3.3.3 („Synthese von Triphenylamin-basierten DSSC-Sensibilisatoren“) und Kapitel 3.3.5.2 („Sensibilisatoren 22“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. May, S. Daniel, T. J. J. Müller, *Diversity-Oriented Approach to Functional Thiophene Dyes by Suzuki Coupling-Lithiation One-Pot Sequences Organic Chemistry Frontiers*, **2019**, 7, 329–339. DOI: 10.1039/C9QO01318K). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische, photophysikalische, elektrochemische und quantenchemische Ausarbeitung, die Präparation und Messung der Solarzellen sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die synthetischen Arbeiten wurden von Sven Daniel unter meiner Anleitung im Rahmen einer Bachelorarbeit unterstützt (Synthese der Verbindungen **8i**, **10a** – **10k**). Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

**Schemata** 40, 41, 66

**Abbildungen** 90, 104, 105, 107, 110, 111, 114

**Tabellen** 12, 13, 15, 34, 35

Teile der Ergebnisse von Kapitel 3.1 („Das Dithieno[1,4]thiazin-Donorsystem“) und Kapitel 3.2 („Funktionalisierung des Dithieno[1,4]thiazin-Donorsystems“) wurden außerdem in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift als Review-Artikel veröffentlicht (L. May, T. J. J. Müller, *Dithieno[1,4]thiazines and Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines – Organometallic Synthesis and Functionalization of Electron Density Enriched Congeners of Phenothiazine Molecules* **2020**, 25, 2180. DOI: 10.3390/molecules25092180). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgte durch mich. Die folgenden Schemata und Tabellen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

**Schemata** 4, 5, 6, 7, 8, 9, 15, 21, 22, 25, 26, 28, 29, 52, 53

**Tabelle** 1



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich (hoffentlich) allen danken, die mich in den letzten Jahren auf die ein oder andere Weise bei meiner Promotion unterstützt haben.

Im Einzelnen danke ich Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für sein Vertrauen in mich und sein immerzu offenes Ohr für wissenschaftliche Fragestellungen. Ich weiß den kreativen Freiraum, den er mir stets gewährt hat, sehr zu schätzen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens und sein nicht minder offenes Ohr für jegliche Diskussion danke ich PD Dr. Klaus Schaper.

Beim Fonds der Chemischen Industrie bedanke ich mich für die Förderung und die großzügige finanzielle Unterstützung.

Allen (teilweise ehemaligen) wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern, darunter Dr. Bernhard Mayer, Dr. Stefan Beutner, Heidi Webers, Dagmar Riedel, Dagmar Koschel und Eric Schönstein, danke ich dafür, dass sie mir eine stets reibungslose Arbeit ermöglichten und sich den kleinen und großen alltäglichen Problemen im Institut angenommen haben.

Meinen Bachelorstudenten Francesca Fortugno und Sven Daniel danke ich für ihre engagierte Mitarbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis in all seinen Konstellationen der letzten Jahre danke ich für die angenehm witzige und kollegiale Atmosphäre. Jonas Niedballa, Kai Ries, Phillipe Mayer, Laura Mayer und Marvin Stephan sowie den Alumni Dr. Janis Dohe, Dr. Patrik Niesobski, Dr. Pascal Gesse und Dr. Gereon Sommer möchte ich besonders danken. Ein angenehmer Laboralltag steht und fällt mit den Kollegen. Meinen Laborkollegen Angelo Altavilla und Dr. Tobias Deden danke ich für die unzähligen Stunden der produktiven Zusammenarbeit unter dem beflügelnden Einfluss von diversen Hörspielen und teilweise nachhaltig verstörender Musik. Unsere ernst-albernen Diskussionen darüber und auch über wissenschaftliche Themen werde ich sehr vermissen. Glücklicherweise waren wir uns einig über den Unterhaltungswert von Verschwörungstheorien und Homöopathie. Auch auf die Besetzung des Nachbarlabors, Laura Kloeters, Lukas Biesen und Marco Kruppa, hätte ich nicht verzichten wollen.

Ein Riesendank geht an meine Familie und meine Freundin Laura Kloeters für ihre unablässige Unterstützung und dafür, dass sie mich bis heute (vermutlich) noch ernst nehmen. Es hat mir immer sehr geholfen, dass es jemanden gibt, der mir den Rücken freihält.

„*Wir irren uns empor*“ – Prof. Dr. Harald Lesch



# Inhaltsverzeichnis

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>VI</b>
<b>1. ZUSAMMENFASSUNG UND ABSTRACT</b>	<b>1</b>
1.1 Zusammenfassung	1
1.2 Abstract	9
<b>2. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>18</b>
2.1 Einleitung	18
2.2 Aufgabenstellung	23
<b>3. ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Das Dithieno[1,4]thiazin-Donorsystem</b>	<b>25</b>
3.1.1 Literaturübersicht zu Dithieno[1,4]thiazinen	25
3.1.2 Theoretische Evaluation der Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere	31
3.1.3 Optimierte Synthesestrategie für Dithieno[1,4]thiazine und Anwendung zur Synthese der Regioisomere	34
3.1.4 Strukturaufklärung der Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere	40
3.1.5 Elektronische Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazin Regioisomere	45
3.1.6 Fazit zu Dithieno[1,4]thiazinen	84
<b>3.2 Funktionalisierung des Dithieno[1,4]thiazin-Donorsystems</b>	<b>85</b>
3.2.1 Literaturübersicht zur Funktionalisierung von Dithieno[1,4]thiazinen	85
3.2.2 Synthesestrategie	91
3.2.3 Entwicklung von Ein-Topf-Verfahren zur Funktionalisierung von Thiophenen	99
3.2.4 2,6-Difunktionalisierung von Dithieno[1,4]thiazinen im Ein-Topf-Verfahren	119
3.2.5 Synthese von unsymmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen im Ein-Topf-Verfahren	120
3.2.6 Strukturaufklärung der 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine	123
3.2.7 Elektronische Eigenschaften 2,6-difunktionalisierter Dithieno[1,4]thiazine	128
3.2.8 Fazit zu 2,6-difunktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen	168
<b>3.3 Das Dithieno[1,4]thiazin in Organischen Solarzellen</b>	<b>170</b>
3.3.1 Literaturübersicht zu farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen	170
3.3.2 Synthese von Dithieno[1,4]thiazin-DSSC-Sensibilisatoren	182
3.3.3 Synthese von Triphenylamin-basierten DSSC-Sensibilisatoren	186
3.3.4 Strukturaufklärung der DSSC-Sensibilisatoren	191
3.3.5 Elektronische Eigenschaften und DSSC-Charakteristik der Sensibilisatoren	195
3.3.6 Fazit zu den DSSC-Sensibilisatoren	215
<b>4. AUSBLICK</b>	<b>216</b>
<b>5. ANHANG</b>	<b>223</b>
5.1 Daten der via DFT berechneten Redoxpotentiale	223
5.2 Versuche zur Synthese des <i>syn-anti</i> Dithieno[1,4]thiazins <b>1b</b>	225
5.3 Weitere Versuche zur 2,6-Diacceptor-Funktionalisierung der Dithieno[1,4]thiazine	226
<b>6. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>228</b>

<b>6.1 Allgemeine Angaben zu Versuchsbedingungen und Analytik</b>	<b>228</b>
6.1.1 Praktische Durchführung von DSSC-Messungen	230
<b>6.2 Synthese von Startmaterialien</b>	<b>232</b>
6.2.1 2-(4-(Hexyloxy)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan ( <b>8f</b> )	232
6.2.2 1-Brom-2,4-bis(hexyloxy)benzol ( <b>8i</b> )	233
6.2.3 9,9-Dihexyl- <i>N,N</i> -diphenyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9 <i>H</i> -fluoren-2-amin ( <b>8s</b> )	234
6.2.4 10-(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin ( <b>24b</b> )	235
<b>6.3 Synthese der Dithieno[1,4]thiazine 1</b>	<b>236</b>
6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV1</b> zur Synthese der Dithienylsulfide <b>3a – 3c</b>	236
6.3.2 Synthese von Bis(3-bromthiophen-2-yl)sulfan ( <b>3d</b> ) im Ein-Topf-Verfahren	240
6.3.3 Synthese von Bis(3-bromthiophen-2-yl)sulfan ( <b>3e</b> ) im Ein-Topf-Verfahren	241
6.3.4 Synthese von Bis(2-iodthiophen-3-yl)sulfan ( <b>3a-l</b> )	242
6.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV2</b> zur Synthese der Dithieno[1,4]thiazine <b>1</b>	243
<b>6.4 Ein-Topf-Verfahren zur Funktionalisierung von Thiophenen</b>	<b>248</b>
6.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV3</b> der <i>LiForK</i> -Sequenz	248
6.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV4</b> der <i>SLiForK</i> -Sequenz	251
6.4.3 Synthese von 5-(4-Methoxyphenyl)thiophen-2-carbaldehyd ( <b>5-Ald</b> )	257
6.4.4 Synthese von 2-(3,5-Dibromphenyl)thiophen ( <b>4g</b> ) als Startmaterial für die <i>S<sup>2</sup>LiForK</i> -Sequenz	258
6.4.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV5</b> der <i>S<sup>2</sup>LiForK</i> -Sequenz	259
6.4.6 Synthese von 2-(4-Methoxyphenyl)-5-(2-methylprop-1-en-1-yl)thiophen ( <b>5i</b> ) via <i>SLiForW</i> -Sequenz	262
6.4.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV6</b> der <i>SLiBS</i> -Sequenz	263
6.4.8 Synthese von 4-Brom- <i>N</i> -(4-bromphenyl)- <i>N</i> -(4-(thiophen-2-yl)phenyl)anilin ( <b>4j</b> ) als Startmaterial für die <i>S<sup>2</sup>LiBS</i> -Sequenz	273
6.4.9 Synthese von Methyl-( <i>E</i> )-3-(5'-(4-(bis(4'-(hexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2-cyanoacrylat ( <b>10i</b> ) via <i>S<sup>2</sup>LiBS</i> -Sequenz	274
6.4.10 Synthese von Methyl-( <i>E</i> )-2-Cyano-3-(5-(diphenylamino)thiophen-2-yl)acrylat ( <b>5j</b> ) via <i>BuLiForK</i> -Sequenz	276
<b>6.5 Ein-Topf-Synthese von funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen</b>	<b>277</b>
6.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV7</b> für die Difunktionalisierung von <b>1a</b> , <b>1c</b> und <b>2a</b> via <i>LiForK</i> -Sequenz	277
6.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV8</b> für die Diarylierung von <b>1a</b> und <b>1c</b> via <i>LiZiNK</i> -Sequenz	281
6.5.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV9</b> für die Borylierung von <b>1a</b> und <b>1c</b>	286
6.5.4 Synthese von 2-((6-(4-(Bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-8-phenyl-8 <i>H</i> -dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i> ][1,4]thiazin-2-yl)methylen)malonitril ( <b>15</b> ) via <i>SLiForK</i> -Sequenz	289
6.5.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV10</b> für die Synthese von unsymmetrisch substituierten Diaryl-Dithieno[1,4]thiazinen <b>16</b> via <i>SLiBS</i>	291
<b>6.6 Synthese von DSSC-Sensibilisatoren</b>	<b>296</b>
6.6.1 Synthese von 4-(4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl)-4 <i>H</i> -dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i> ][1,4]thiazin ( <b>17a</b> )	296
6.6.2 Synthese von 4-(4 <i>H</i> -Dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i> ][1,4]thiazin-4-yl)benzaldehyd ( <b>17b</b> )	297
6.6.3 Synthese von ( <i>E</i> )-3-[4-(4 <i>H</i> -Dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i> ][1,4]thiazin-4-yl)phenyl]-2-cyanoacrylsäure ( <b>17c</b> )	298
6.6.4 Synthese von 3-Brom-2-((3-bromthiophen-2-yl)thio)-5-hexylthiophen ( <b>3g</b> )	299
6.6.5 Synthese von 4-(4-( <i>tert</i> -Butyl)phenyl)-2-hexyl-4 <i>H</i> -dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i> ][1,4]thiazin ( <b>20a</b> )	300
6.6.6 Synthese von 2-(5-Bromthiophen-2-yl)-4-(4-( <i>tert</i> -butyl)phenyl)-6-hexyl-4 <i>H</i> -dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i> ][1,4]thiazin ( <b>20b</b> )	301
6.6.7 Synthese von Methyl-( <i>E</i> )-3-(5-(4-(4-( <i>tert</i> -butyl)phenyl)-6-hexyl-4 <i>H</i> -dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i> ][1,4]thiazin-2-yl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylat ( <b>20c</b> )	302
6.6.8 Synthese von ( <i>E</i> )-3-(6-(4-(Bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-8-phenyl-8 <i>H</i> -dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i> ][1,4]thiazin-2-yl)-2-cyanoacrylsäure ( <b>21</b> )	304
6.6.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift <b>AV11</b> zur Synthese der DSSC-Chromophore <b>22</b> via <i>S<sup>2</sup>LiForK</i> und anschließender Verseifung	305
6.6.10 Synthese von 3,7-Dibrom-10-(4-iodphenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin ( <b>23b</b> )	313
6.6.11 Synthese von 3,7-Dibrom-10-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)-10 <i>H</i> -phenothiazin ( <b>23c</b> )	314

6.6.12 Ein-Topf-Synthese von ( <i>E</i> )-3-(5'-(4-(Bis(4'-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2-cyanoacrylsäure ( <b>22f</b> )	315
<b>6.7 Experimentelle Details der im Anhang aufgeführten Versuche</b>	<b>317</b>
6.7.1 (4-Bromthiophen-2-yl)triisopropylsilan ( <b>4c</b> )	317
6.7.2 <i>S</i> -(5-(Triisopropylsilyl)thiophen-3-yl)benzolsulfonthiolat ( <b>4d</b> )	318
6.7.3 (4-Brom-5-((5-(triisopropylsilyl)thiophen-3-yl)thio)thiophen-2-yl)triisopropylsilan ( <b>3d-TIPS</b> )	319
6.7.4 2-Brom-3-((3-bromthiophen-2-yl)thio)thiophen ( <b>3d-Br</b> )	320
6.7.5 5,5'-((4-Phenyl-4 <i>H</i> -dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i> ][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(methanylyliden))bis(3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on) ( <b>11c</b> )	321
6.7.6 5,5'-((8-Phenyl-8 <i>H</i> -dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i> ][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(methanylyliden))bis(3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on) ( <b>11d</b> )	321
6.7.7 2,2'-(((8-Phenyl-8 <i>H</i> -dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i> ][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(thiophen-5,2-di-yl))bis(methanylyliden))dimalononitril ( <b>11e</b> )	322
<b>6.8 NMR-Spektren der unveröffentlichten Verbindungen</b>	<b>323</b>
<b>MOLEKÜLVERZEICHNIS</b>	<b>XIV</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>XXIV</b>



## Abkürzungsverzeichnis

[ ]	katalytische Mengen
4CR	Vierkomponentenreaktion ( <i>four-component reaction</i> )
<i>a</i>	Durchtrittsfaktor oder Radius der Lösungsmittelkavität
<i>A</i>	Elektrodenoberfläche
Abs	Absorption
Ac	Acylgruppe
Acc	Acceptor-Substituent
Äq.	Äquivalente
AM	<i>air mass</i>
a.u.	<i>arbitrary unit</i>
B3LYP	Becke drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i>
ber.	berechnet
BHJ	<i>bulk-heterojunction</i>
B.O.	Bindungsordnung (nach Wiberg)
Bu	Butylrest
<i>BuLiForK</i>	Buchwald-Hartwig-Aminierungs-Lithiierungs-Formylierungs-Konevenagel-Sequenz
<i>c</i>	Konzentration oder Vakuumlichtgeschwindigkeit ( $299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
C	Chromophor oder Sensibilisator
cam-B3LYP	Version von B3LYP nach Handy <i>et al.</i>
$\text{Cp}^*_2\text{Fe}$	Decamethylferrocen
CV	Cyclovoltammetrie
<i>d</i>	Schichtdicke oder Abstand
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient

dba	Dibenzylidenaceton
DEPT	<i>distorsionsless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Do	Donor-Substituent
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
DSSC	<i>Dye sensitized solar cell</i>
<i>e</i>	Elementarladung ( $1.602176 \cdot 10^{-19}$ C)
<i>E</i>	Energie oder Extinktion
<i>E<sub>0-0</sub></i>	Null-Null Energie
EA	Elementaranalyse
<i>E<sub>g</sub></i>	Bandlücke
EI	Elektronenstoßionisation
Em	Emission
equiv	<i>equivalent</i>
ESI	Elektronensprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	und andere
exc	<i>excited at</i>
<i>f</i>	Oszillatorstärke
<i>F</i>	Faraday Konstante ( $96485.332$ C·mol <sup>-1</sup> ) oder Integral über das Fluoreszenzspektrum
<i>FC</i>	Franck-Condon-Faktor
<i>FF</i>	Füllfaktor
FMO	<i>frontier molecular orbital</i>
FTO	<i>fluorine doped tin oxide</i>

gef.	gefunden
GIAO	<i>gauge-independent atomic orbital</i>
$h$	Plancksches Wirkungsquantum ( $6.6256 \cdot 10^{-34}$ J·s)
$\hbar$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ( $1.0546 \cdot 10^{-34}$ J·s)
Hex	<i>n</i> -Hexyl
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HR	<i>high resolution</i>
$I$	Lichtintensität
$IC$	<i>internal conversion</i>
IPCE	<i>Incident Photon-to-Current Efficiency</i>
IR	Infrarot
$ISC$	<i>intersystem crossing</i>
$j$	Stromdichte
$j_{sc}$	Kurzschlussstromdichte
${}^nJ$	Kopplungskonstante über $n$ Bindungen
$k$	Geschwindigkeitskonstante oder allgemeine Konstante
$K$	Gleichgewichtskonstante
$K_{SEM}$	Semichinonbildungskonstante
LB	Leitungsband
LCD	<i>liquid crystal display</i>
LDA	Lithiumdiisopropylamid
$LHE$	light harvesting efficiency
$LiForK$	Lithiierungs-Formylierungs-Knoevenagel-Sequenz
$LiZiNK$	Lithiierungs-Zinkierungs-Negishi-Kupplungs-Sequenz
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MALDI	<i>matrix-assisted laser desorption/ionisation</i>

<i>m</i>	Substituent in <i>meta</i> -Position
M	molar, kürzt die Einheit mol/L ab
Me	Methyl
MLCT	<i>metal-to-ligand charge-transfer</i>
<i>MMP</i>	<i>maximum power point</i>
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	unverzweigtes Alkan (Präfix), Brechungsindex oder Elektronenanzahl
<i>N</i>	Anzahl
$N_A$	Avogadro-Konstante ( $6.06614076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHE	<i>normal hydrogen electrode</i>
NIR	Nahinfrarot
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NICS	<i>nucleus-independent chemical shift</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i> (2D-NMR-Experiment)
<i>o</i>	Substituent in <i>ortho</i> -Position
Oct	<i>n</i> -Octyl
OFET	<i>Organic field effect transistor</i>
OLED	<i>Organic light emitting diode</i>
OSC	<i>Organic solar cell</i>
Ox	Oxidation
<i>p</i>	Substituent in <i>para</i> -Position
P	elektrische Leistung oder Strahlungsleistung
PBE0	Hybridfunktional nach Perdew, Burke und Ernzerhof
PBEh1PBE	Hybridfunktional nach Perdew, Burke und Ernzerhof

PCE	<i>photo-conversion-efficiency</i> (Gesamteffizienz)
PCM	<i>polarizable continuum model</i>
PET	<i>photoinduced Electron Transfer</i>
Ph	Phenyl
pKs	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
<i>r</i>	Bindungslänge
<i>R</i>	Substituent, ideale Gaskonstante (8.314 J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ) oder elektrischer Widerstand
<i>r</i> <sup>2</sup>	Korrelationskoeffizient
<i>R<sub>f</sub></i>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
<i>S</i> <sub>1</sub> <sup>*</sup>	erster elektronisch angeregter, nicht schwingungsrelaxierter Singulettzustand
<i>S<sub>E</sub>Ar</i>	Elektrophile aromatische Substitution
<i>SLiBS</i>	Suzuki-Kupplungs-Lithierungs-Borylierungs-Suzuki-Kupplungs-Sequenz
<i>S<sup>2</sup>LiBS</i>	Suzuki-Kupplungs-Lithierungs-Borylierungs-Suzuki-Kupplungs-Sequenz mit doppelter initialer Suzuki-Kupplung
<i>SLiForK</i>	Suzuki-Kupplungs-Lithierungs-Formylierungs-Knoevenagel-Sequenz
<i>S<sup>2</sup>LiForK</i>	Suzuki-Kupplungs-Lithierungs-Formylierungs-Knoevenagel-Sequenz mit doppelter Suzuki-Kupplung
<i>SLiForW</i>	Suzuki-Kupplungs-Lithierungs-Formylierungs-Wittig-Sequenz
<i>S<sub>n</sub></i>	<i>n</i> -ter schwingungsrelaxierter Singulettzustand
<i>S<sub>N</sub>Ar</i>	Nucleophile aromatische Substitution
SMD	Lösungsmittelmodell für quantenchemische Berechnungen
Smp.	Schmelzpunkt(-Bereich)
SPhos	2-Dicyclohexylphosphano-2',6'-dimethoxybiphenyl (Ligand)
<i>t</i>	Zeit oder tertiär (Präfix)

$T$	Temperatur
$T_1$	erster schwingungsrelaxierter Triplettzustand
TADF	<i>thermally activated delayed fluorescence</i>
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TOF	<i>time of flight</i>
Ts	Tosyl
$u$	Emissionsspektrum eines schwarzen Strahlers, hier: Sonnenspektrum
uB3LYP	<i>unrestricted</i> B3LYP
$U_{oc}$	Leerlaufspannung
uPBE0	<i>unrestricted</i> PBE0
UV	Ultraviolettes Licht (190 – 380 nm)
$\nu$	Schwingungsquantenzahl oder Vorschubgeschwindigkeit
$V$	Operator der Kopplung zwischen zwei Zuständen
VB	Valenzband
vis	sichtbares Licht (380 – 800 nm)
VR	<i>vibrational relaxation</i>
$x$	Schichtdicke oder Kernkoordinate
$\chi$	Schwingungswellenfunktion
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta f$	Orientierungspolarisierbarkeit

$\Delta G$	freie Enthalpie
$\Delta\tilde{\nu}$	Stokes-Verschiebung
$\varepsilon$	Molarer Extinktionskoeffizient
$\varepsilon_0$	Permittivitätskonstante ( $8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$ )
$\varepsilon_r$	Permittivität
$\Phi_F$	Fluoreszenzquantenausbeute
$\Phi_{inj}$	Quantenausbeute der Elektroneninjektion
$\eta$	Gesamteffizienz
$\eta_{col}$	Effizienz des Abtransports der Elektronen in den Stromkreis
$\varphi$	elektronische Wellenfunktion oder Halbstufenpotential
$\vartheta$	Faltwinkel entlang der <i>S,N</i> -Achse des 1,4-Thiazins
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{i \rightarrow j}$	Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen <i>i</i> und <i>j</i>
$\mu$	Übergangsdipolmoment oder Dipolmoment
$\nu$	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\rho$	Zustandsdichte
$\tau$	Fluoreszenzlebensdauer
$\tau_p$	Phosphoreszenzlebensdauer
$\Psi$	Gesamtwellenfunktion eines Zustands



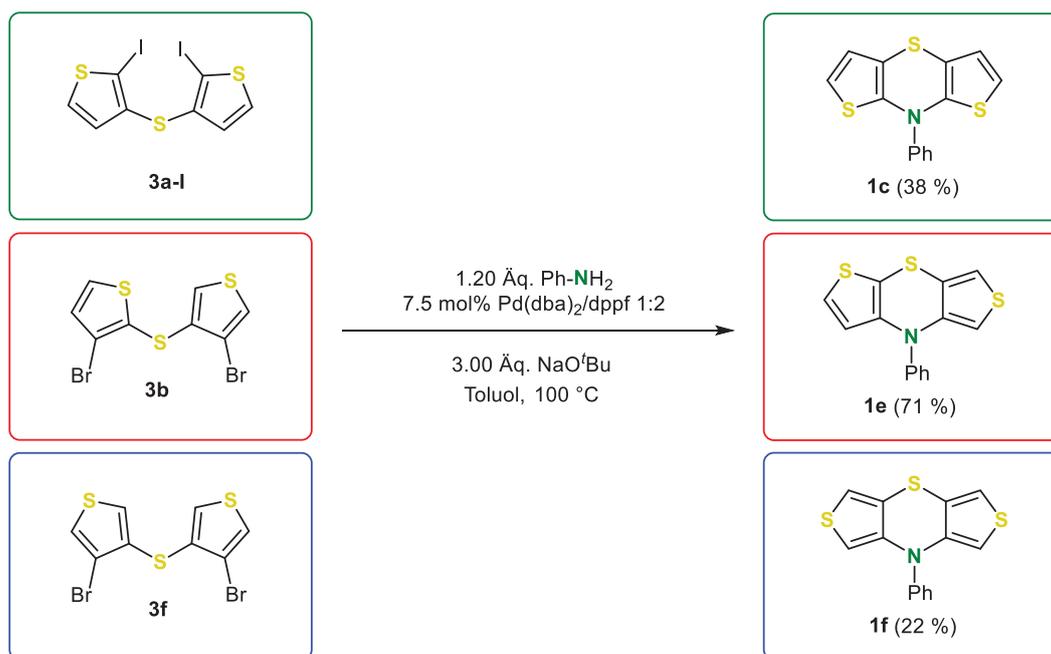
# 1. Zusammenfassung und Abstract

## 1.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von Dithieno[1,4]thiazinen hinsichtlich des Einsatzes als starker Donor in funktionellen Chromophoren und gliedert sich diesbezüglich in drei Themenbereiche:

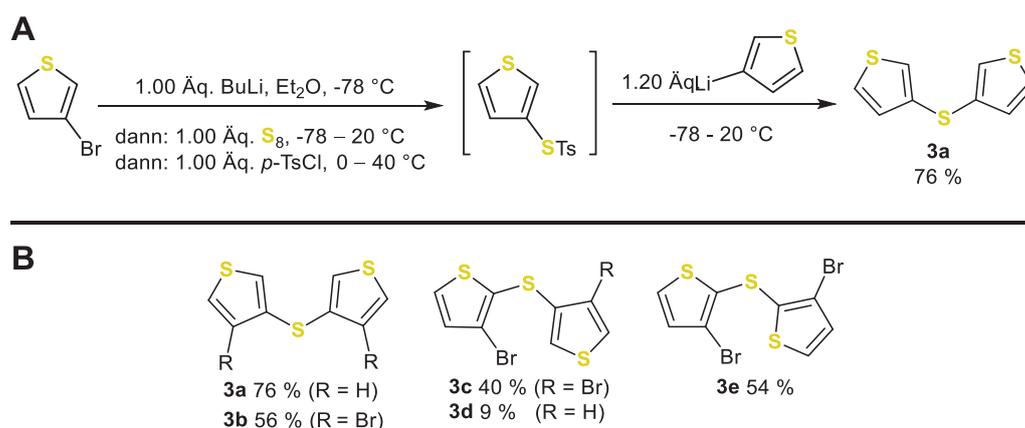
- Grundlegende Studien zur Synthese und den elektronischen Eigenschaften von Dithieno[1,4]thiazinen
- Entwicklung von diversitätsorientierten und effizienten Methoden zur Synthese von Dithieno[1,4]thiazin-Chromophoren
- Anwendung dieser Methoden zur Synthese von Dithieno[1,4]thiazin-Chromophoren und Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften

Zunächst wurde das Dithieno[1,4]thiazin selbst umfassend untersucht. Bislang war nur eines der sechs in der Theorie möglichen Regioisomere, das *4H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (*syn-syn*), eingehender untersucht worden. Die Synthese von drei weiteren Isomeren, dem *anti-anti* Isomer **1c**, dem *syn-exo* Isomer **1e** und dem *exo-exo* Isomer **1f**, war erfolgreich und ermöglichte die Aufklärung des Einflusses des Anellierungsmodus' auf die elektronischen Eigenschaften. Diese drei neuen Isomere **1c**, **1e** und **1f** wurden mittels inter-intramolekularer Buchwald-Hartwig-Aminierung synthetisiert (Schema 1).



Schema 1. Synthese der drei neuen Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere **1c**, **1e** und **1f**.

Dazu wurde außerdem eine neue Synthesestrategie für Dithienylsulfide **3**, die Vorstufen der Dithieno[1,4]thiazine **1**, basierend auf einem Ein-Topf-Verfahren entwickelt (Schema 2). Dieser neue, bedeutend schnellere und effizientere Syntheseansatz ermöglicht einen einfachen Zugang zu unsymmetrischen Dithieno[1,4]thiazinen wie dem *syn-exo* Isomer **1e**. Im Gegensatz zum herkömmlichen Verfahren kann direkt elementarer Schwefel zur Einführung der Sulfidbrücke eingesetzt werden. Die diversitätsorientierte Synthese fußt auf der Umpolung des Sulfid-Intermediates durch Tosylierung. Es wurden fünf Dithienylsulfide **3** mit überwiegend sehr guten Ausbeuten und mit hoher Effizienz im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen aufwändigeren Verfahren synthetisiert.



**Schema 2.** Synthese der Dithienylsulfide **3** im Ein-Topf-Verfahren. (A) Synthese von **3a**. Für die Synthese der übrigen Dithienylsulfide **3** wurden jeweils individuelle Bedingungen für die Lithiierung angewendet, um die Regio-selektivität zu gewährleisten. (B) Synthetisierte Dithienylsulfide **3**.

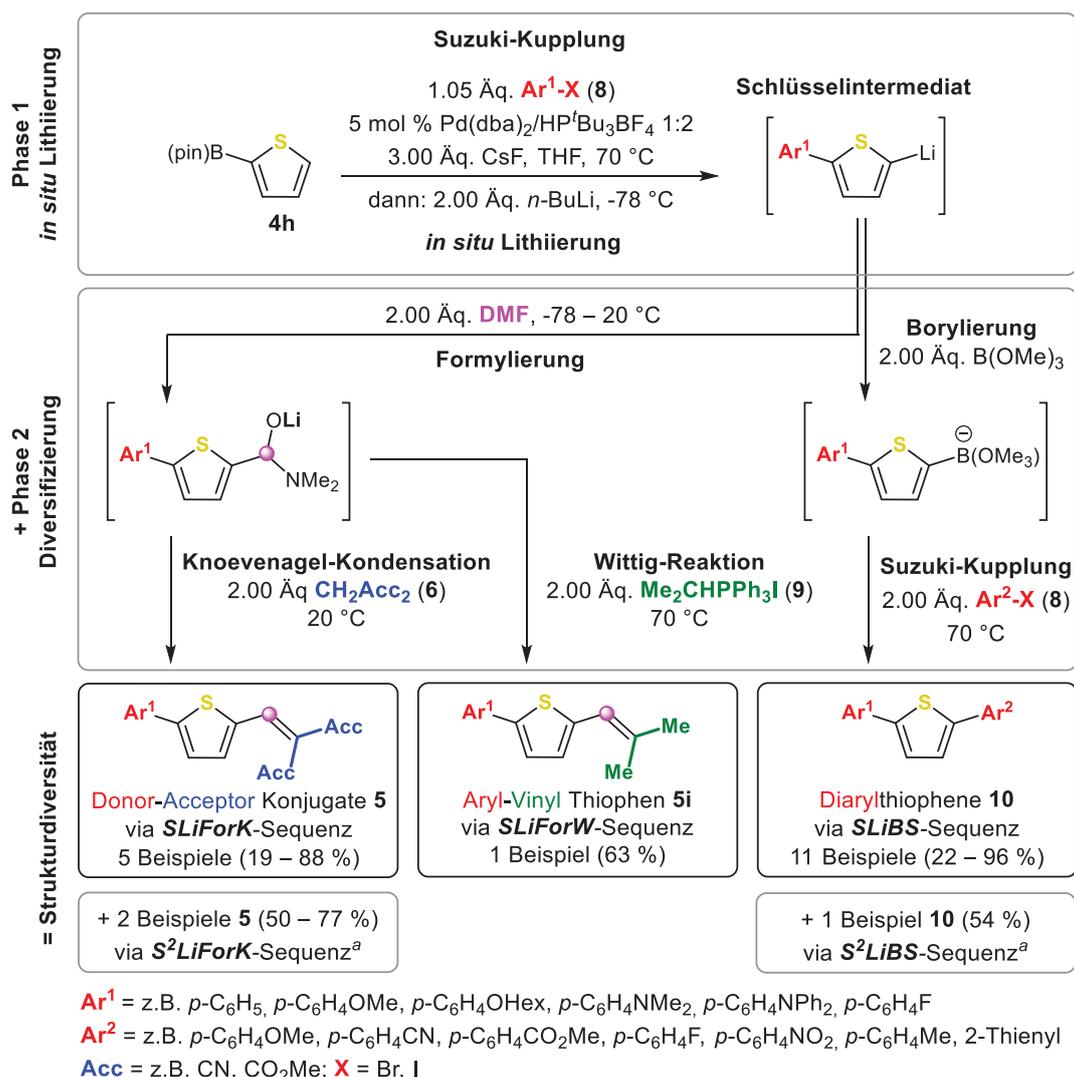
Die elektronischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere unterscheiden sich signifikant. Die Anellierung des 1,4-Thiazins mit den Thiophenen kontrolliert die elektronischen Eigenschaften fundamental, denn die davon abhängige Delokalisierung des  $\pi$ -Systems ändert sich deutlich. Die sich daher teilweise stark unterscheidenden elektronischen Eigenschaften, aber auch die typische Faltung entlang der *S,N*-Achse der Regioisomere **1** ließen sich stets auf die Konnektivität zurückführen. Zum Beispiel umspannen die Oxidationspotentiale der Isomere des *syn-syn* Isomers **1a** (4-Phenyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin) und des *exo-exo* Isomers **1f** allein durch die Änderung der Konnektivität einen beeindruckenden Potentialbereich von 450 mV. Dabei zeigte sich, dass das Oxidationspotential des *anti-anti* Isomers **1c** um 20 mV kathodisch gegen das vom *syn-syn* Isomer **1a** verschoben ist, während das *exo-exo* Isomer **1f** sogar 130 mV anodisch gegenüber einem analogen Phenothiazin **2** verschoben ist. Dies ist bemerkenswert, da die elektronenreichen Dithieno[1,4]thiazine in der Regel stark kathodisch verschobene Redoxpotentiale gegenüber Phenothiazinen aufweisen. Auch die Stabilisierung der Radikalkationen, die bei der Oxidation gebildet werden, stellte die Bedeutung der Konnektivität heraus. Von  $K_{SEM}$ -Werten wurde eine 100-mal größere

Stabilisierung des Radikalkations beim *anti-anti* Isomer **1c** als bei analogen Phenothiazinen abgeleitet. Aus quantenchemischen Berechnungen ging hervor, dass die Delokalisierung des ungepaarten Spins in den Radikalkationen die relative Lage der Redoxpotentiale dominiert. Anhand dieser Berechnungen war überdies die Vorhersage der Redoxpotentiale der *syn-anti* und *anti-exo* Isomere **1b** und **1d** möglich. Insgesamt stellten sich die *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine als die vielversprechendsten Donorsysteme heraus.

Der Schlüsselschritt bei der Funktionalisierung von Dithieno[1,4]thiazinen ist die Lithiierung der Thiophen- $\alpha$ -Positionen. Daher wurden Methoden entwickelt, mit denen sich Thiophene – und damit auch Dithieno[1,4]thiazine – via  $\alpha$ -Lithiierung effizient funktionalisieren lassen. In Hinblick auf die diversitätsorientierte Synthese von funktionellen  $\pi$ -Systemen, insbesondere von Donor-Acceptor-Konjugaten, wurden unter anderem drei komplementäre Ein-Topf-Sequenzen entwickelt:

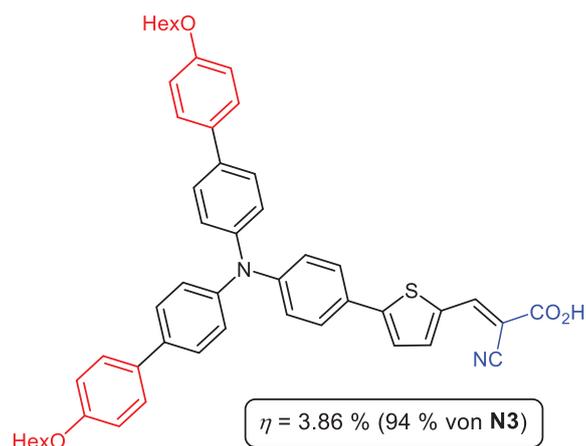
- 1) Suzuki-Kupplungs-Lithiierungs-Formylierungs-Knoevenagel-Sequenz (*SLiForK*)
- 2) Suzuki-Kupplungs-Lithiierungs-Formylierungs-Wittig-Sequenz (*SLiForW*)
- 3) Suzuki-Kupplungs-Lithiierungs-Borylierungs-Suzuki-Kupplungs-Sequenz (*SLiBS*)

Diese vereint die Verkettung einer Suzuki-Kupplung mit einer anschließenden *in situ* Lithiierung. Die *in situ* Lithiierung stellt den Diversitätspunkt dar, auf dem dieses Kollektiv von Ein-Topf-Sequenzen basiert und der eine divergente Synthesestrategie ermöglicht. Der modulare Charakter der Sequenzen eignet sich für die kombinatorische Synthese von hochdiversen Substanzbibliotheken ausgehend von einfachen Startmaterialien, was anhand der Synthese von insgesamt 20 Beispielverbindungen mit überwiegend sehr guten Ausbeuten demonstriert wurde. Zum Beispiel wurden mit der *SLiForK*-Sequenz, einer konsekutiven Vierkomponentenreaktion (4CR), Ausbeuten von bis zu 88 % erreicht, was bei einem Bindungsknüpfungsindex von drei einer mittleren Ausbeute von 96 % pro Bindungsknüpfung entspricht. Es war ebenfalls möglich, die adressierbare Diversität weiter zu steigern, indem die *SLiForK*- und die *SLiBS*-Sequenzen zu den *S<sup>2</sup>LiForK*- und *S<sup>2</sup>LiBS*-Sequenzen mit doppelter Suzuki-Kupplung im ersten Schritt ausgeweitet wurden. Im Falle der *S<sup>2</sup>LiForK* ergab sich so eine konsekutive Pseudo-Fünfkomenentenreaktion. Mit der *SLiForK*-Sequenz sind Thiophen-Donor-Acceptor-Konjugate, mit der *SLiForW*-Sequenz sind Aryl-Vinyl-Thiophene und mit der *SLiBS*-Sequenz sind Diarylthiophene zugänglich. Dabei können die einzuführenden Substituenten vielfältig gewählt werden. Durch die Verschmelzung der Ein-Topf-Synthese mit der divergenten Synthese können die Sequenzen zur schnellen und effizienten Erzeugung von großer Strukturdiversität herangezogen werden (Schema 3).



**Schema 3.** Die entwickelten komplementären Ein-Topf-Sequenzen *SLiForK*, *SLiForW* und *SLiBS* – Eine diversitätsorientierte Synthesestrategie für funktionalisierte Thiophene (DMF als C<sub>1</sub>-Baustein = ●). a) Variation der Sequenz durch eine doppelte Suzuki-Kupplung in Phase 1 ausgehend von angepassten Startmaterialien.

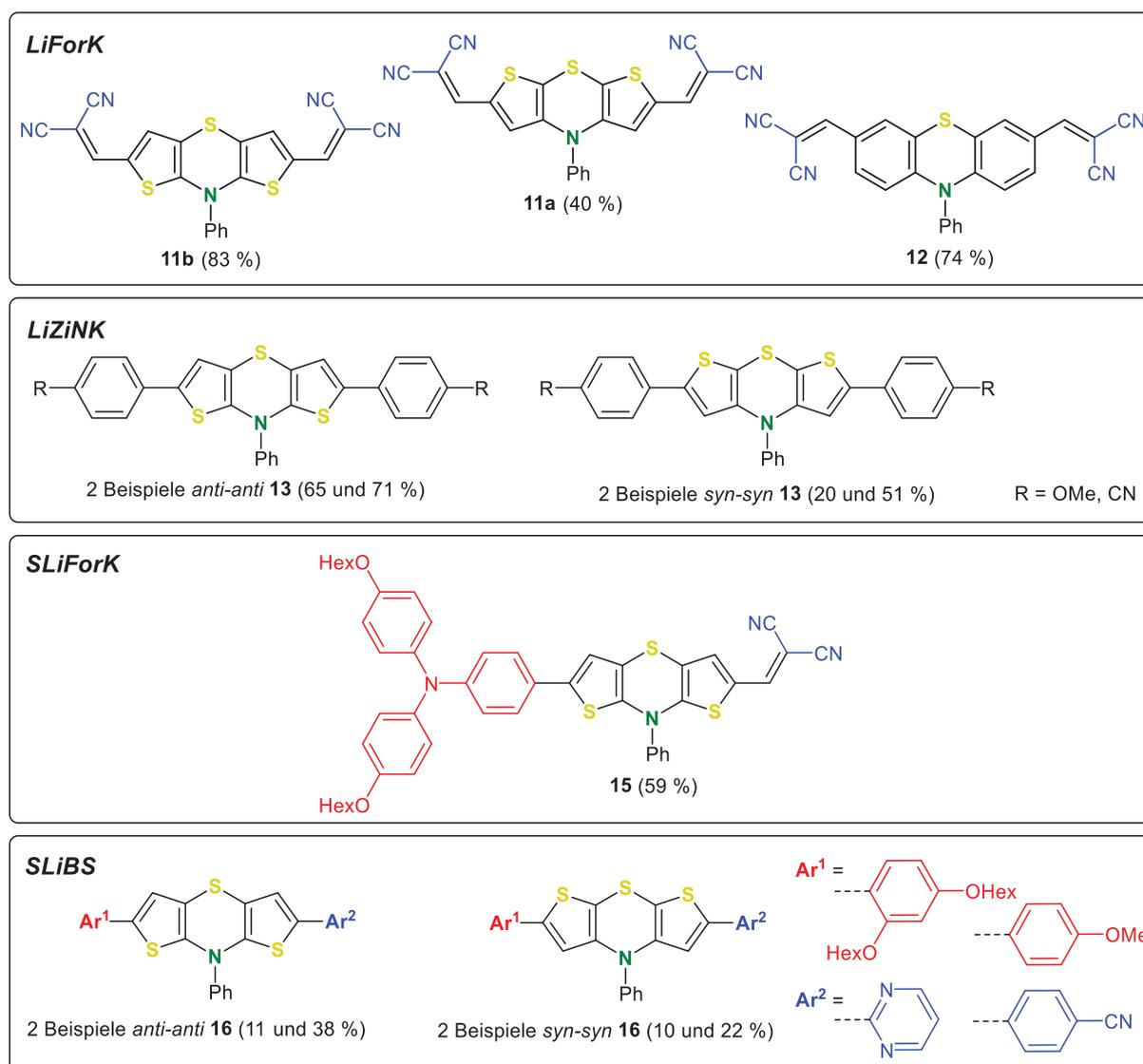
Die Relevanz der *SLiForK* und der *SLiBS* wurde darüber hinaus anhand der Synthese einer Reihe von sechs Chromophoren für farbstoffsensibilisierte Organische Solarzellen (DSSC) demonstriert. Dazu mussten die Produkte der *SLiForK*- bzw. der *SLiBS*-Sequenz lediglich anschließend verseift werden, was die komplexen DSSC-Chromophore schnell und mit guten Ausbeuten lieferte (im Mittel 74 – 84 % pro Reaktionsschritt für die *SLiForK* mit Verseifung). Mit DSSC auf Basis dieser Chromophore wurden hohe Gesamteffizienzen von bis zu 94 % des DSSC-Standards **N3** erzielt (Abbildung 1). Für die Solarzellperformances wurden in Verbindung mit den photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie quantenchemischen Berechnungen der Chromophore Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt, welche neben der Absorption auch die Größe des Chromophors als entscheidend herausstellten.



**Abbildung 1.** Via *SLiForK* mit anschließender Verseifung synthetisierter DSSC-Chromophor, mit dem die höchste Gesamteffizienz  $\eta$  erreicht wurde.

Als präparativ überaus nützlich erwies sich außerdem die Auskopplung der *LiForK*-Sequenz aus der *SLiForK*-Sequenz, was direkte Acceptor-Substitutionen mit hoher Ausbeute ermöglicht.

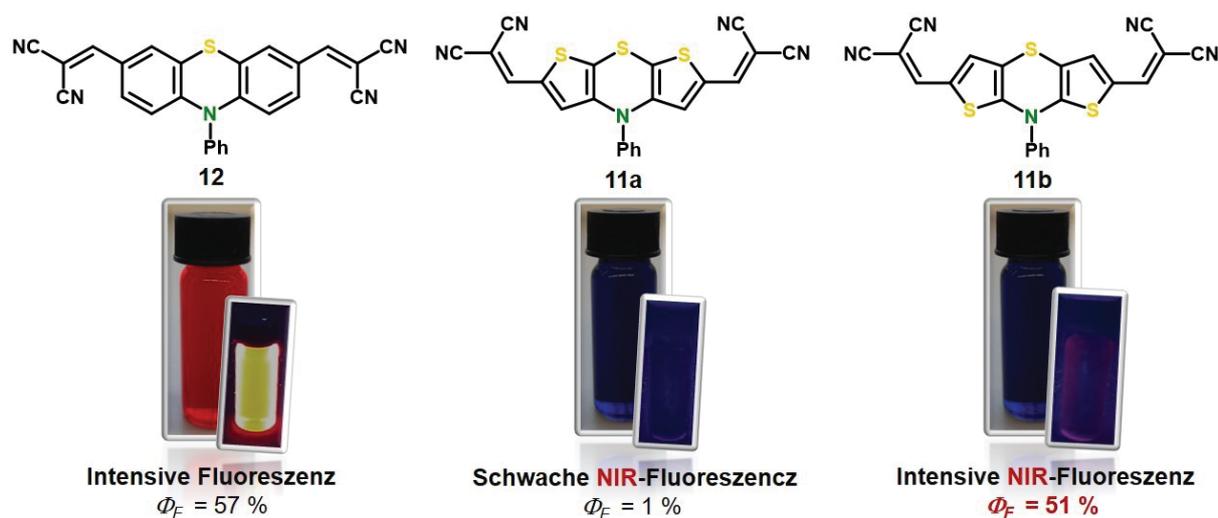
Mit den entwickelten Ein-Topf-Sequenzen wurden schließlich sowohl Diacceptor-substituierte (via *LiForK*) als auch Donor-Acceptor-substituierte (via *SLiForK* und *SLiBS*) *syn-syn* und *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine synthetisiert. Außerdem wurden mit einer Lithierungs-Zinkierungs-Negishi-Kupplungs-Sequenz (*LiZiNK*) Diaryl-Dithieno[1,4]thiazine synthetisiert. Die *LiForK* diente zudem zur Synthese eines Acceptor-substituierten Phenothiazins **12**, das für den Vergleich der elektronischen Eigenschaften herangezogen wurde. Insgesamt wurden mit den vier Ein-Topf-Sequenzen elf funktionalisierte Dithieno[1,4]thiazine mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Im Ein-Topf-Verfahren via *LiForK*, *LiZiNK*, *SLiForK* oder *SLiBS* synthetisierte *syn-syn* und *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine und Phenothiazine.

Die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der funktionalisierten *syn-syn* und *anti-anti* Isomere unterscheiden sich in einigen Punkten signifikant. Durch Donor- bzw. Acceptor-Substituenten konnten in beiden Fällen die elektronischen Eigenschaften über einen weiten Bereich eingestellt werden. Die Einführung von Acceptoren erzeugt reversibel oxidierbare tief farbige Chromophore. Mit dem starken Malononitril-Acceptor wird beispielsweise eine eindrucksvolle, weit bathochrom verschobene Absorption mit Absorptionsmaxima um etwa 630 nm erreicht. Dies unterstreicht die enorme Donorstärke der Dithieno[1,4]thiazine. Das zum Vergleich synthetisierte Phenothiazin **12** wies eine erheblich weiter hypsochrom verschobene Absorption auf. Die stärkere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in den *anti-anti* Isomeren führt bei diesen zu stärker ausgeprägten Substituenteneffekten als bei den *syn-syn* Isomeren, wie die eingehende Analyse der Redoxpotentiale und der UV/vis-Absorption mithilfe

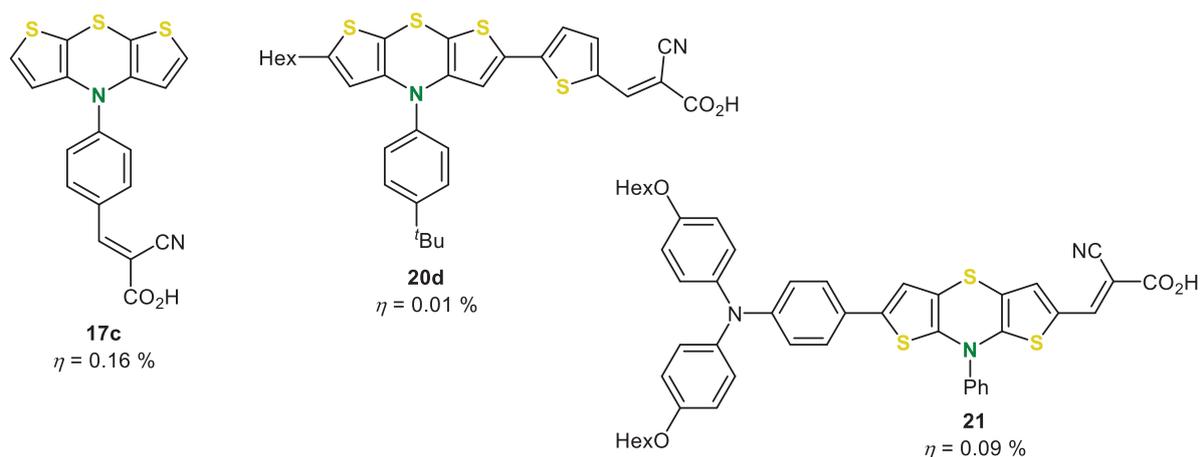
von quantenchemischen Berechnungen verdeutlichte. Die Absorption der *anti-anti* Isomere ist stets bathochrom und hyperchrom gegenüber analog funktionalisierten *syn-syn* Isomeren verschoben. Auch bei den Emissionseigenschaften gibt es eine große Diskrepanz. Während die funktionalisierten *syn-syn* Isomere nur schwach fluoreszieren, ist die Fluoreszenz der funktionalisierten *anti-anti* Isomere deutlich intensiver und in der Größenordnung von Phenothiazinen. Allerdings erreicht die Fluoreszenz der Dithieno[1,4]thiazine im Gegensatz zu Phenothiazinen bereits mit dem Malononitril-Acceptor den Nahinfrarot (NIR) Spektralbereich (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** Vergleich des augenscheinlichen Farbeindrucks hervorgerufen durch die UV/vis-Absorption (große Fotos) und die Fluoreszenz (kleine Fotos,  $\lambda_{exc} = 254\text{ nm}$ ) von funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen und Phenothiazinen (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5}\text{ M}$ ) sowie deren Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$ .

Acceptor-substituierte *syn-syn* Isomere zeichnen sich durch eine stärker ausgeprägte positive Solvatochromie und gleichzeitig höhere Stokes-Verschiebungen als die entsprechenden *anti-anti* Isomere auf. Auch diese Struktur-Eigenschafts-Beziehungen begründen sich letztendlich in den unterschiedlich stark ausgeprägten Substituenteneffekten – die Konjugation des  $\pi$ -Systems ist absolut entscheidend und beeinflusst sowohl die Molekül- als auch die Elektronenstruktur.

Ferner wurden Dithieno[1,4]thiazine, motiviert von deren generell vielversprechenden elektronischen Eigenschaften, als Chromophore für die DSSC untersucht. Eine erste Einschätzung des Potentials von Dithieno[1,4]thiazin-basierten DSSC erfolgte anhand von drei grundlegenden Chromophortypen, wovon zwei mithilfe der *LiForK* bzw. der *SLiForK* synthetisiert wurden. Es zeigte sich jedoch in DSSC-Experimenten, dass sich keiner der drei Chromophortypen für die Konstruktion von effizienten DSSC eignet (Abbildung 4). Der direkte Vergleich mit Phenothiazinen bekräftigte dies zusätzlich und stellte heraus, dass in Dithieno[1,4]thiazin-DSSC wahrscheinlich vermehrt Rekombinationsprozesse zum Tragen kommen.



**Abbildung 4.** Dithieno[1,4]thiazin-basierte DSSC-Chromophore und mit diesen erreichte Gesamteffizienzen  $\eta$ . Bei der Synthese von **20d** kam die *LiForK* und bei **21** die *SLiForK* zum Einsatz.

Zusammenfassend betrachtet ist es gelungen, das Dithieno[1,4]thiazin als Donorsystem umfassend zu charakterisieren, grundlegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu klären und darüber hinaus effiziente Methoden für die Synthese zu entwickeln. Es wurden dabei nicht nur bisher unbekannte Isomere des Dithieno[1,4]thiazins synthetisiert, sondern auch deren diversitätsorientierte Funktionalisierung mit neuen Ein-Topf-Verfahren vorangetrieben. Diese sind nicht allein auf die Dithieno[1,4]thiazine beschränkt, sondern eignen sich allgemein für die Synthese von funktionellen Thiophenen wie beispielsweise DSSC-Chromophoren, was anhand von ausgewählten Synthesen demonstriert wurde.

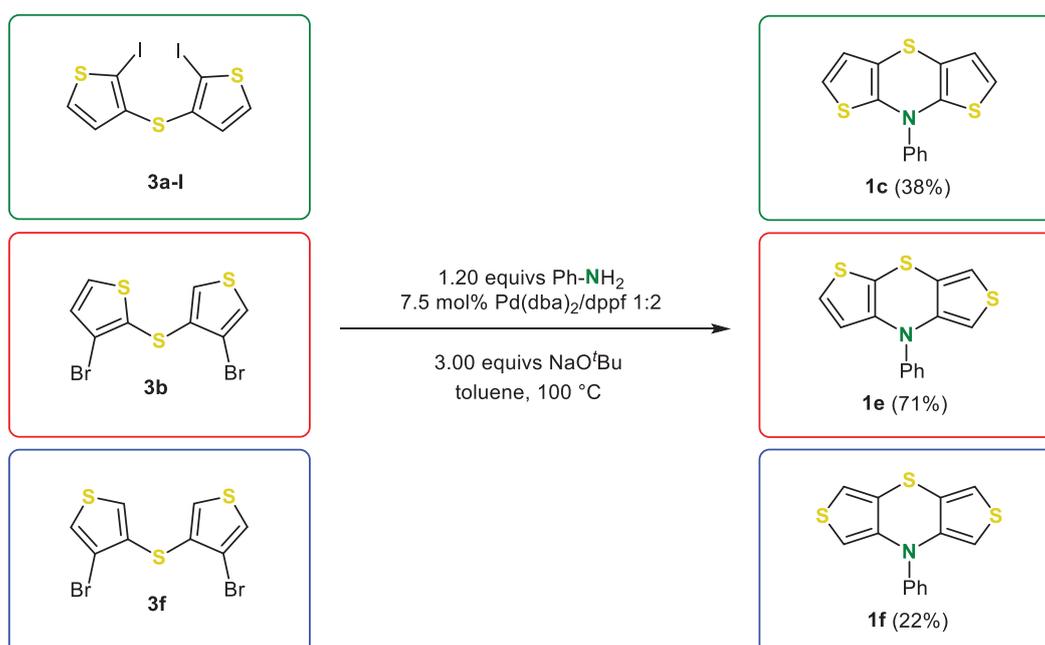
Insbesondere die neuen *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine stellen die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazine weit in den Schatten und heben sich von den *syn-syn* Isomeren durch ihre günstigere Delokalisierung des  $\pi$ -Systems sowie intensivere Absorption und Fluoreszenz ab.

## 1.2 Abstract

This study deals with the investigation of dithieno[1,4]thiazines with respect to their use as strong donors in functional chromophores and is divided into three topics:

- Fundamental studies on the synthesis and electronic properties of dithieno[1,4]thiazines
- The development of diversity-oriented and efficient methods for the synthesis of dithieno[1,4]thiazine-based chromophores
- The application of these methods to the synthesis of dithieno[1,4]thiazine-based chromophores and the investigation of their electronic properties

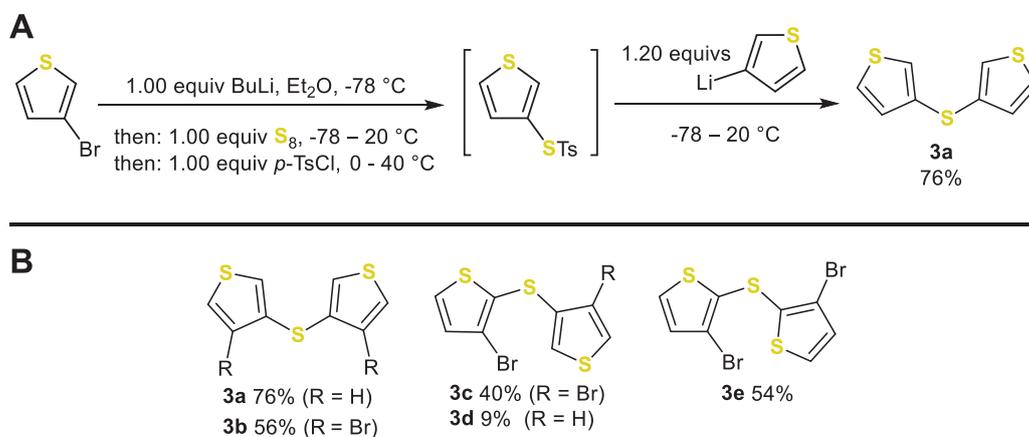
First, the dithieno[1,4]thiazine itself was extensively investigated. So far, only one of the six conceivable regioisomers, *4H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazine (*syn-syn*), had been characterized more detailed. The synthesis of three further isomers, the *anti-anti* isomer **1c**, the *syn-exo* isomer **1e** and the *exo-exo* isomer **1f**, was successful and allowed the elucidation of the influence of the anellation mode on the electronic properties. The three new isomers **1c**, **1e** and **1f** were synthesized by inter-intramolecular Buchwald-Hartwig amination (Scheme 1).



**Scheme 1.** Synthesis of the three new dithieno[1,4]thiazine regioisomers **1c**, **1e** and **1f**.

A new synthetic strategy for dithienyl sulfides **3**, precursors of dithieno[1,4]thiazines **1**, was developed based on a one-pot process (Scheme 2). Furthermore, this new, significantly faster and more efficient synthesis approach allows easy access to asymmetric dithieno[1,4]thiazines such as the *syn-exo* isomer **3c**. In contrast to the conventional process, elemental sulfur can be used directly to introduce the sulfide bridge. The diversity-oriented synthesis is based

on the polarity inversion of the sulfide intermediate by tosylation. Five dithienyl sulfides **3** were synthesized in predominantly very good yields compared to the more complex syntheses described in the literature.



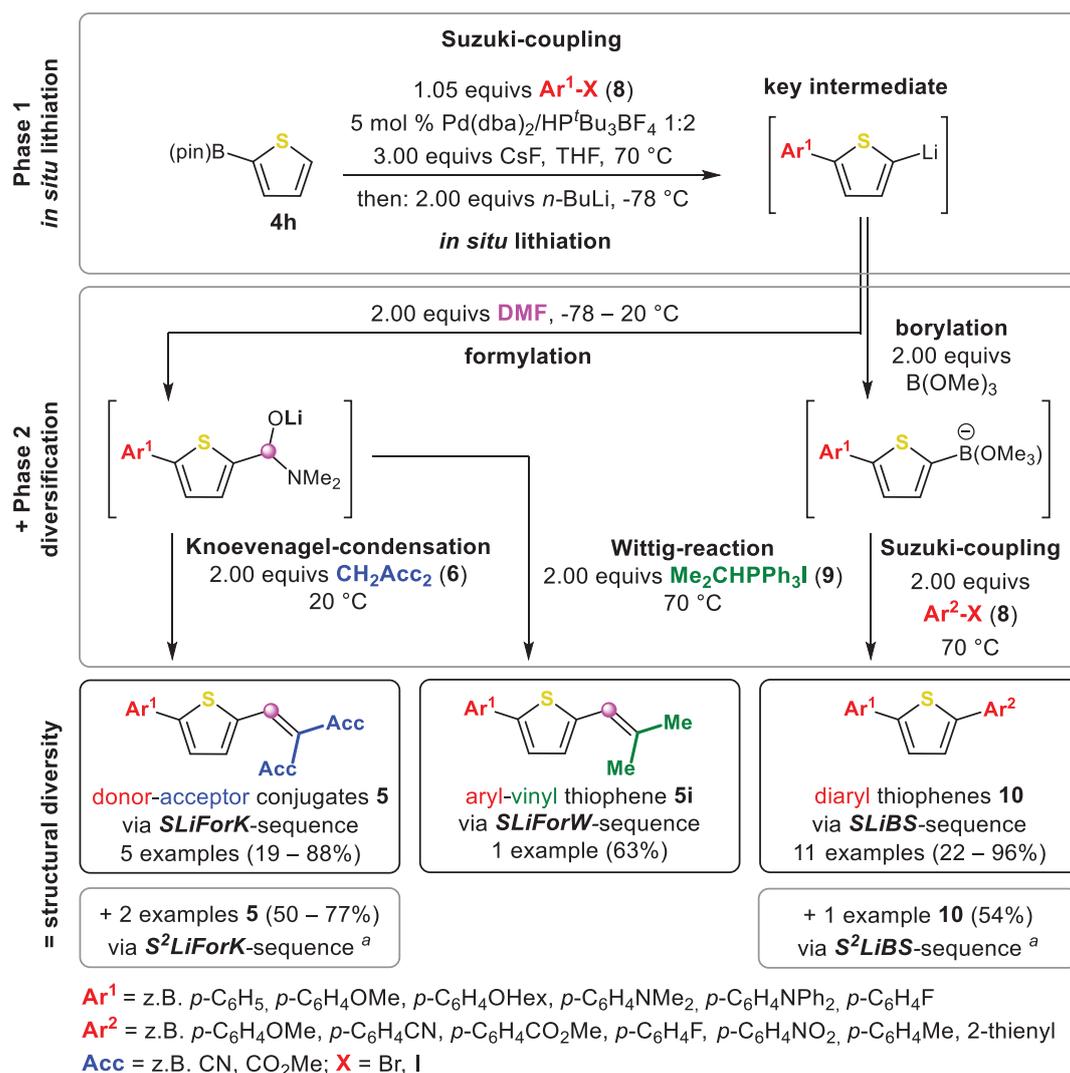
**Scheme 2.** Synthesis of dithienyl sulfides **3** in a one-pot fashion. (A) Synthesis of **3a**. For the synthesis of the other dithienyl sulfides **3**, individual conditions for the lithiation were applied in each case to ensure regioselectivity. (B) Synthesized dithienyl sulfides **3**.

The electronic properties of the dithieno[1,4]thiazine regioisomers differ significantly. The anellation mode of the 1,4-thiazine-ring with the thiophenes controls the electronic properties fundamentally, because it affects strongly the delocalization of the  $\pi$ -system. The resulting widespread electronic properties, but also the typical folding along the *S,N*-axis of the regioisomers **1**, could always be attributed to connectivity. For example, the oxidation potentials of the *syn-syn* isomer **1a** (4-phenyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazine) and the *exo-exo* isomer **1f** comprise an impressive potential range of 450 mV just by changing the connectivity. It was shown that the oxidation potential of the *anti-anti* isomer **1c** is cathodically shifted by 20 mV compared to the *syn-syn* isomer **1a**, while the *exo-exo* isomer **1f** is anodically shifted by even 130 mV compared to the analogous phenothiazine **2**. This is remarkable, since the electron-rich dithieno[1,4]thiazines usually exhibit strongly cathodically shifted redox potentials compared to phenothiazines. The stabilization of radical cations formed by oxidation also emphasizes the importance of connectivity. From  $K_{SEM}$  values a 100 times higher stabilization of the radical cation was derived for the *anti-anti* isomer **1c** compared to analogous phenothiazines. The delocalization of the unpaired spin in the radical cations dominates the hierarchy of the redox potentials, which was substantiated by quantum chemical calculations. Furthermore, these calculations allowed to predict the redox potentials of the *syn-anti* and *anti-exo* isomers **1b** and **1d**. Overall, the *anti-anti* dithieno[1,4]thiazines turned out to be the most promising donor systems.

The key step in the functionalization of dithieno[1,4]thiazines is the lithiation of the  $\alpha$ -thiophene positions. Therefore, methods to efficiently functionalize thiophenes – and thus also dithieno[1,4]thiazines – via lithiation were developed. Three complementary one-pot-sequences have been developed for the diversity-oriented synthesis of functional systems, especially donor-acceptor conjugates:

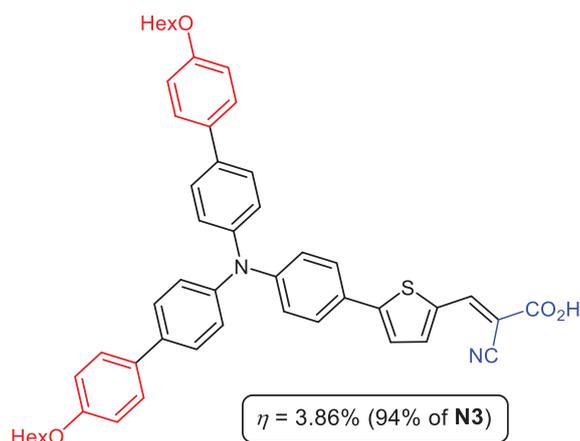
- 1) Suzuki-coupling-Lithiation-Formylation-Knoevenagel-sequence (*SLiForK*)
- 2) Suzuki-coupling-Lithiation-Formylation-Wittig-sequence (*SLiForW*)
- 3) Suzuki-coupling-Lithiation-Borylation-Suzuki-coupling-sequence (*SLiBS*)

These sequences have in common the concatenation of a Suzuki-coupling with a subsequent *in situ* lithiation. The *in situ* lithiation represents the point of diversity, on which this collective of one-pot-sequences is founded and which enables a divergent synthesis strategy. The modular character of the sequences is suitable for the synthesis of highly diverse substance libraries starting from simple molecules. This was demonstrated by the synthesis of a total of 20 examples with predominantly very good yields. For example, with the *SLiForK*-sequence, a consecutive four-component reaction (4CR), yields of up to 88% were achieved corresponding to an average yield of 96% per bond-forming step (bond-forming index of three). It was also possible to further increase the addressable diversity by extending the *SLiForK* and *SLiBS*-sequences to the *S<sup>2</sup>LiForK*- and *S<sup>2</sup>LiBS*-sequences with a double Suzuki-coupling in the first step. In the case of the *S<sup>2</sup>LiForK* this resulted in a consecutive pseudo-five-component reaction. With the *SLiForK*-sequence thiophene-donor-acceptor conjugates, with the *SLiForW*-sequence aryl-vinyl-thiophenes and with the *SLiBS*-sequence diaryl thiophenes are accessible. The substituents to be introduced can be chosen diversely. By merging the one-pot synthesis and divergent synthesis, the sequences can be employed for the fast and efficient generation of great structural diversity (Scheme 3).



**Scheme 3.** Developed complementary one-pot-sequences *SLiForK*, *SLiForW* and *SLiBS* – A diversity-oriented synthesis-strategy for functionalized thiophenes (DMF as C<sub>1</sub>-building-block = ◊). a) Variation of the sequence by a double Suzuki-coupling in phase 1 on the basis of adjusted starting materials.

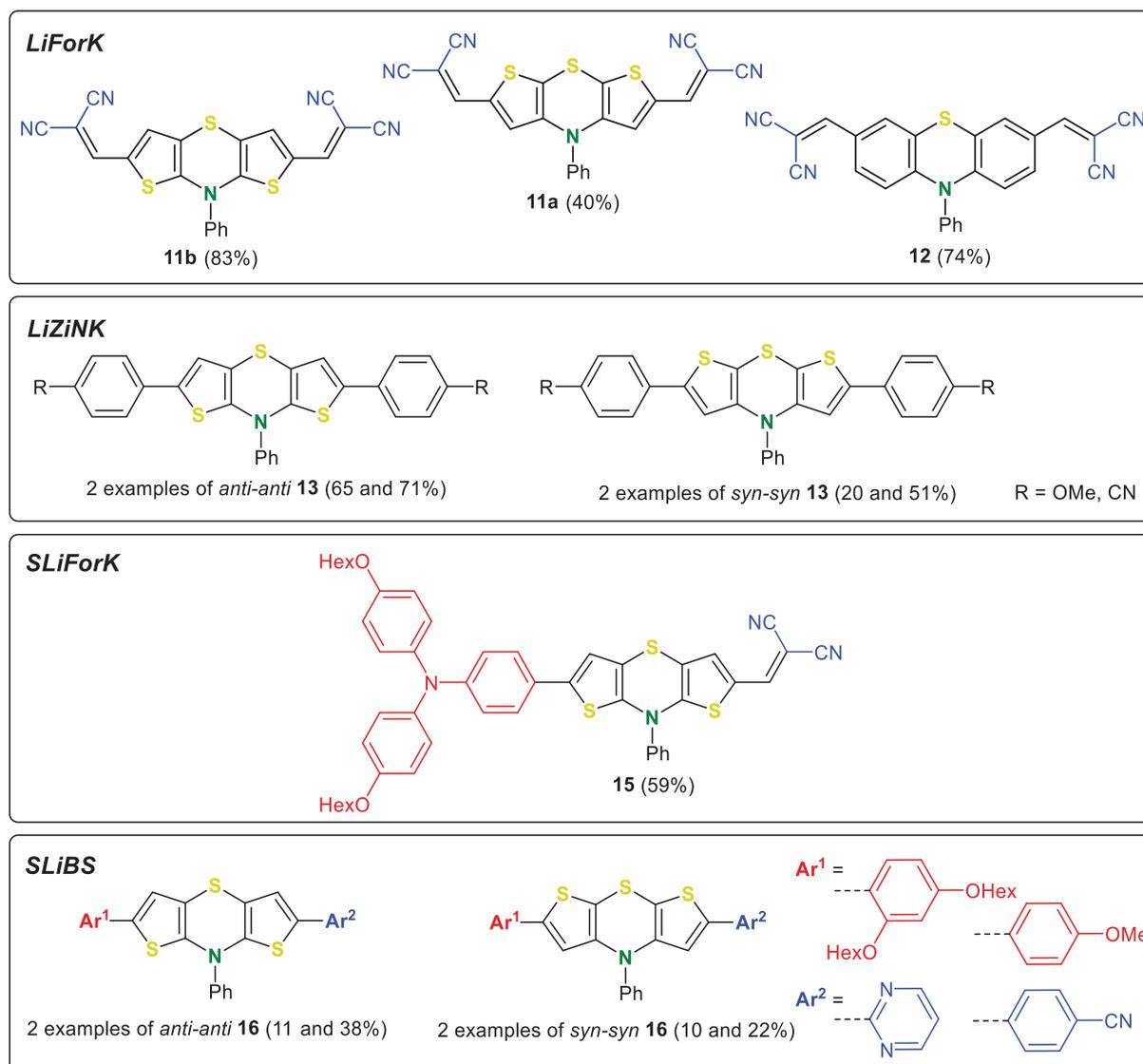
In addition, the relevance of *SLiForK* and *SLiBS* was demonstrated by the synthesis of a series of six chromophores for dye-sensitized solar cells (DSSC). For this purpose, the products of the *SLiForK*- and *SLiBS*-sequence only required additional saponification, which provided the complex DSSC-chromophores quickly and with good yields (an average of 74 – 84% per reaction-step for *SLiForK* including saponification). With DSSC based on these chromophores, high overall efficiencies of up to 94% of the DSSC standard **N3** were achieved (Figure 1). For the solar cell performances, structure-property relationships were established in conjunction with the photophysical and electrochemical properties as well as quantum chemical calculations of the chromophores, which revealed the size of the chromophore as well as the absorption to be decisive.



**Figure 1.** DSSC chromophore synthesized via *SLiForK* with subsequent saponification exhibiting the highest overall efficiency  $\eta$  in DSSC-experiments.

Extracting the *LiForK*-sequence from the *SLiForK*-sequence also proved to be extremely useful for preparative purposes, enabling direct acceptor substitutions with high yields.

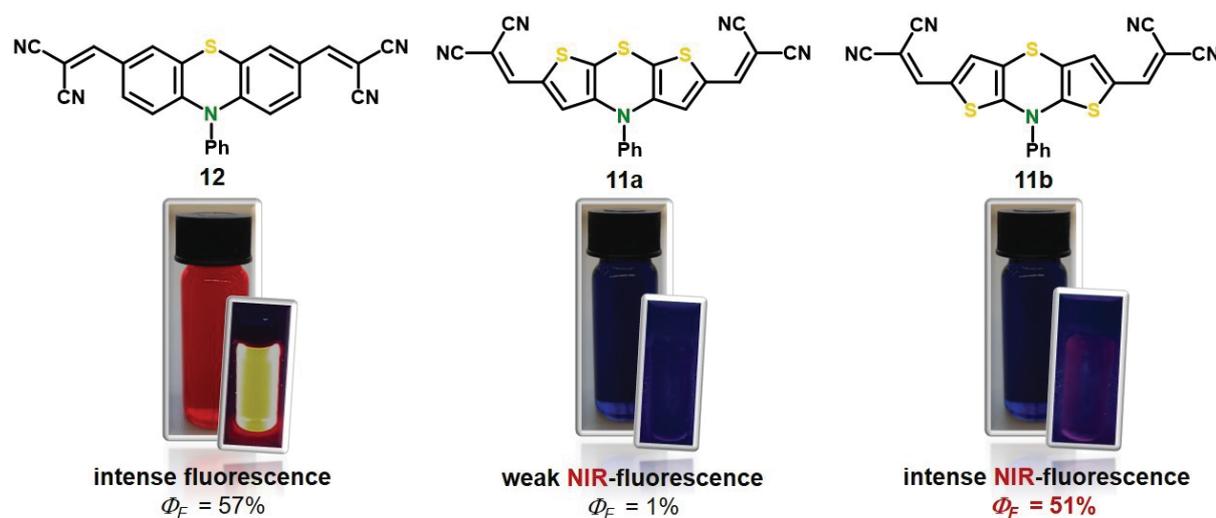
With the developed one-pot-sequences in hand both diacceptor-substituted (via *LiForK*) and donor-acceptor-substituted (via *SLiForK* and *SLiBS*) *syn-syn* and *anti-anti* dithieno[1,4]thiazines were synthesized. In addition, diaryl dithieno[1,4]thiazines were synthesized using a lithiation-zincation-Negishi-coupling-sequence (*LiZiNK*). The *LiForK* also served for the synthesis of an acceptor-substituted phenothiazine **12**, which was used for comparing the electronic properties. In total, eleven functionalized dithieno[1,4]thiazines were synthesized with moderate to very good yields using the four different one-pot-sequences (Figure 2).



**Figure 2.** *Syn-syn* and *anti-anti* dithieno[1,4]thiazines and phenothiazines synthesized via *LiForK*, *LiZiNK*, *SLiForK* or *SLiBS* in a one-pot fashion.

The photophysical and electrochemical properties of the functionalized *syn-syn* and *anti-anti* isomers differ significantly in some points according to the dependence of the electron structure on the thiophene-thiazine anellation. In both cases the electronic properties can be adjusted over a wide range by donor or acceptor substituents. The introduction of acceptors produces reversibly oxidizable deeply colored chromophores. For example, with the strong malononitrile acceptor an impressive bathochromical shift in the absorption (absorption maxima around 630 nm) is achieved. This underlines the enormous donor-strength of the dithieno[1,4]thiazines. Phenothiazine **12**, synthesized for evaluating the dithieno[1,4]thiazines' electronic properties, exhibits a much more hypsochromically shifted absorption. However, the stronger delocalization of the  $\pi$ -electrons in the *anti-anti* isomers leads to more pronounced substituent effects compared to the *syn-syn* isomers, as shown by detailed analysis of the redox potentials

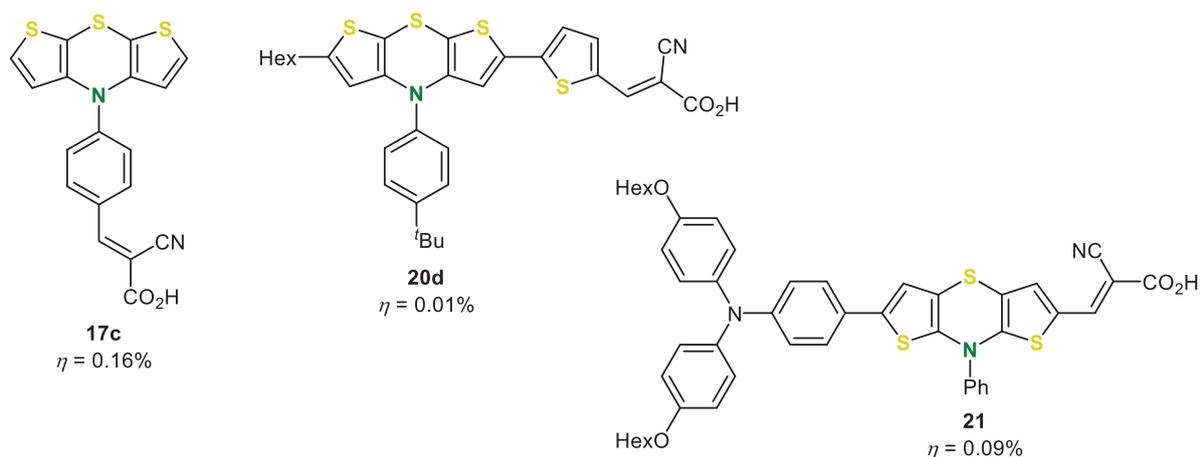
and the UV/vis-absorption using quantum chemical calculations. The absorption of the *anti-anti* isomers is always bathochromically and hyperchromically shifted compared to analogously functionalized *syn-syn* isomers. There is also a large discrepancy in the emission properties. While the functionalized *syn-syn* isomers fluoresce only weakly, the fluorescence of the functionalized *anti-anti* isomers is much more intense and in the order of magnitude of phenothiazines. However, in contrast to phenothiazines the fluorescence of dithieno[1,4]thiazines reaches the near infrared (NIR) in the case of malononitrile acceptors implemented (Figure 3).



**Figure 3.** Comparison of the apparent color impression caused by UV/vis-absorption (larger photos) and fluorescence (smaller photos,  $\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$ ) of functionalized dithieno[1,4]thiazines and phenothiazines (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ) and their fluorescence quantum yields  $\Phi_F$ .

Acceptor-substituted *syn-syn* isomers exhibit a more pronounced positive solvatochromism and simultaneously larger Stokes-shifts than the corresponding *anti-anti* isomers. Ultimately, this relationship is also based on the different substituent effects – the conjugation of the  $\pi$ -system is crucial and influences the molecular as well as the electronic structure.

Furthermore, motivated by their generally promising electronic properties, dithieno[1,4]thiazines were tested as chromophores for DSSC. A first estimation of the potential application of dithieno[1,4]thiazines in DSSC was performed using three basic types of chromophores. Two of them were synthesized using the *LiForK*-sequence or the *SLiForK*-sequence respectively. However, DSSC experiments confirmed that none of the three chromophore types are suitable for the construction of efficient DSSC (Figure 4), which was further underlined by comparing corresponding phenothiazines. Recombination processes are likely to occur more frequently in dithieno[1,4]thiazine-based DSSC.



**Figure 4.** Dithieno[1,4]thiazine-based DSSC-chromophores and corresponding overall efficiencies  $\eta$ . The *LiForK*-sequence was implemented in the synthesis of **20d** and the *SLiForK*-sequence was implemented in the synthesis of **21**.

In summary, it was possible to characterize dithieno[1,4]thiazine as a donor-system comprehensively, to clarify basic structure-property relationships and, moreover, to develop efficient methods for the synthesis. Previously unknown isomers of the dithieno[1,4]thiazines were synthesized and their diversity-oriented functionalization was promoted by new one-pot processes. These one-pot processes are not limited to the dithieno[1,4]thiazines, but are generally suitable for the synthesis of functional thiophenes, including DSSC chromophores, which has been demonstrated by selected examples.

In particular, the novel *anti-anti* dithieno[1,4]thiazines outscore the electronic properties of phenothiazines by far and also outscore the *syn-syn* isomers due to more favorable  $\pi$ -delocalization as well as more intense absorption and fluorescence.



## 2. Einleitung und Aufgabenstellung

### 2.1 Einleitung

Gesundheit, Ernährung und Energieversorgung – die fundamentalsten Bedürfnisse sind die Herausforderungen, denen sich die Chemie stellt. Diese Herausforderungen im Wandel der Zeit erfordern immer neue Herangehensweisen. Klimawandel, Ressourcenverknappung und ein gleichzeitig exponentielles Bevölkerungswachstum sind die großen Probleme unserer Zeit.<sup>[1-3]</sup> Längst sind die Folgen des Klimawandels deutlich mess- und spürbar und auf den Menschen zurückzuführen.<sup>[4]</sup> In Zukunft ist wegen eines unnatürlich schnellen Temperaturanstiegs mit einer drastischen Zuspitzung der aktuellen Probleme zu rechnen. So wird zum Beispiel die landwirtschaftliche Produktivität bei einer weiteren ungebremsten Fortsetzung des Temperaturanstiegs dramatisch sinken und die Nahrungsmittelversorgung gefährdet sein.<sup>[5]</sup> Um eine internationale Krise abzuwenden, wurde die Beschränkung der globalen Erwärmung auf 1.5 °C gegenüber der vorindustriellen Zeit als Ziel festgelegt. Die Senkung des Energieverbrauchs und die gleichzeitige Abwendung von fossilen Energieträgern sind dafür zwingend erforderlich.<sup>[6]</sup>

Eine der richtungsweisenden Antworten der Chemie darauf liegt in der Organischen Elektronik. Ähnlich wie die Wirkstoffe in der Medizinischen Chemie (z.B. Pharmazeutika) oder der Agrochemie (z.B. Pflanzenschutz- oder Düngemittel), die die Gesundheit und die Ernährung langfristig absichern sollen,<sup>[2-3]</sup> sind es molekülbasierte Problemlösungen, die die Organische Elektronik in Bezug auf die Energieproblematik anbietet.<sup>[7]</sup> Auf Basis von molekularen Funktionseinheiten, zumeist konjugierten  $\pi$ -Systemen mit Halbleitereigenschaften, wird eine makroskopisch nutzbare, elektrische Leitfähigkeit induziert. Dabei können diese molekularen Funktionseinheiten aus kleinen Molekülen, aber auch aus Polymeren bestehen.<sup>[8-11]</sup> Damit kann die Optimierung der Energiebilanz der herkömmlichen metall- und siliziumbasierten Elektronik erreicht werden, denn organische Moleküle sind häufig mit geringerem Energieaufwand als anorganische Halbleiter herzustellen.<sup>[12]</sup> Zum Beispiel werden für Silizium-basierte Halbleitermaterialien hochreine Silizium-Einkristalle benötigt, bei deren aufwändigem und energieintensiven Herstellungsverfahren Temperaturen von über 1600 °C aufgebracht werden müssen.<sup>[13]</sup> Nicht nur die einfachere und kostengünstigere Herstellung, sondern auch das niedrige Gewicht von elektronischen Bauteilen, die auf organischen Molekülen basieren, ist in Hinblick auf eine positivere Energiebilanz ein zukunftsweisender Vorteil gegenüber der herkömmlichen Elektronik. Mithilfe von organischen Funktionseinheiten kann nicht nur eine makroskopische mechanische Flexibilität generiert werden, sondern auch eine flexiblere mikroskopische Optimierung, eine Miniaturisierung, vorangetrieben werden.<sup>[14]</sup> Bereits früh

zeichnete sich eine stetig voranschreitende Miniaturisierung der Elektronik ab. Moore sagte 1965 voraus, dass sich die Transistordichte auf Mikrochips alle zwei Jahre verdoppeln würde.<sup>[15]</sup> Die heutzutage immer kleiner, aber trotzdem leistungsfähiger werdenden tragbaren Computer sind nur ein Beispiel für die Aktualität dieser Vorhersage. Diesem Anspruch wird die Silizium-basierte Halbleitertechnik aber nicht beliebig lange gerecht werden können, da sie bald an ihre physikalischen Grenzen stößt.<sup>[16]</sup> Die Herausforderungen an die Chemie im Wandel der Zeit – dieser eingangs aufgezeigten Problemstellung wird die flexible Organische Elektronik zukünftig wahrscheinlich eher gerecht, denn sie vereint großes Innovationspotential mit entscheidenden Vorteilen bezüglich der Energiekrise. In diesem Zusammenhang wurden grundlegende Arbeiten zu leitfähigen Polymeren, aus denen sich schließlich auch die Organische Elektronik entwickelte, im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt.<sup>[17]</sup>

Die Organische Elektronik hat sich vielfältig ausdifferenziert. Mit Organischen Feldeffekttransistoren (OFET),<sup>[18-19]</sup> Solarzellen (OSC),<sup>[20-21]</sup> und Leuchtdioden (OLED)<sup>[22-23]</sup> stehen viele Alternativen zur herkömmlichen Elektronik bereit, die längst keine Nischentechnologien mehr darstellen und Teil des alltäglichen Lebens geworden sind (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Die Hauptzweige der Organischen Elektronik – Organische Feldeffekttransistoren (OFET), Organische Solarzellen (OSC) und Organische Leuchtdioden (OLED).

In Displays werden OLED in großem Stil vertrieben, denn im Vergleich zu Flüssigkristalldisplays (LCD) können eine höhere Bildqualität und gleichzeitig ein verringerter Energieverbrauch sowie flachere Geräte realisiert werden. Insbesondere OLED-basierte biegsame und transparente Displays ermöglichen innovative Anwendungen. Die Vorteile der Organischen Elektronik kommen also zum Tragen. Die Vielseitigkeit der Organischen Elektronik, die an die Vielseitigkeit der Organischen Chemie gekoppelt ist, ermöglicht die stetige Optimierung der OLED. Über den Einsatz in Displays von Geräten wie Fernsehern oder Smartphones hinaus lässt es die vergleichsweise niedrige Betriebstemperatur der OLED zu,

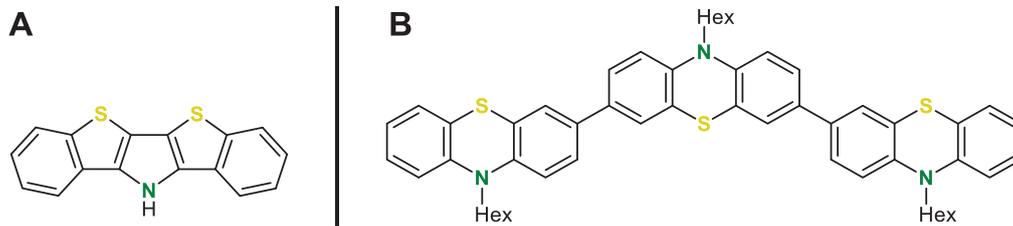
neue Wege zu ebnet. Ein Einsatz in Bekleidung als sogenannte „*wearables*“ ist zum Beispiel für medizinische Zwecke in Form einer mobilen Diagnostik denkbar.<sup>[22,24-25]</sup>

Ähnliche Vorteile bieten die OSC im Vergleich zu herkömmlichen Silizium-basierten Technologien.<sup>[20]</sup> Solarzellen, die die Sonnenenergie direkt in elektrische Energie umwandeln, werden als einer der Eckpfeiler einer nachhaltigen Energieversorgung diskutiert. Die Langzeitstabilitäten und Effizienzen der OSC liegen jedoch bislang noch hinter denen der anorganischen Solarzellen zurück.<sup>[20-21]</sup> Dünne transparente Solarzell-Folien können aber nicht nur sehr effizient im Rolle-zu-Rolle Verfahren hergestellt werden,<sup>[26]</sup> sondern auch auf Fenstern zum Einsatz kommen und damit unter anderem eine nachhaltigere, energieneutrale Infrastruktur fördern.<sup>[27]</sup> Eine besondere Ausprägung der OSC ist die Organische farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC). Im Gegensatz zu anderen OSC basieren diese nicht direkt auf organischen *p*- und *n*-halbleitenden Donor- und Acceptorschichten. Die organische Komponente ist in der Regel ein Chromophor, der Sensibilisator, der das Schlüsselement der Lichtabsorption und der Energiekonversion ist.<sup>[21]</sup> Dieser Chromophor kann aber neben der klassischen Organischen Synthese auch aus natürlichen Quellen wie Früchten gewonnen werden, womit zusätzliche alternative Herangehensweisen für eine nachhaltige Stromerzeugung zur Verfügung stehen.<sup>[28]</sup>

Mit den OFET steht schließlich auch eine auf organischen Materialien basierte Transistortechnik zur Verfügung. Transistoren sind ein integraler Bestandteil des Informationszeitalters, da beispielsweise die Computertechnik nicht ohne diese denkbar wäre. Allerdings sind über die Konstruktion entsprechender Schaltkreise hinaus OFET als Sensoren oder auch für Speichermedien einsetzbar. Entscheidend ist dabei die Lochbeweglichkeit im implementierten organischen Halbleiter, die jedoch bisher kleiner als in anorganischen Halbleitern ist.<sup>[10,18-19,29]</sup> Neben der intramolekularen Lochleitung sind vor allem intermolekulare Wechselwirkungen (zumeist  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen) leitfähigkeitsbestimmend.<sup>[30]</sup> Thiophene kommen aufgrund ihrer intrinsisch günstigen elektronischen Eigenschaften (hohe Polarisierbarkeit und hohe Lochbeweglichkeit) häufig in Halbleitermaterialien für OFET zum Einsatz.<sup>[31-32]</sup> Die erste OFET basierte nicht zuletzt deshalb auf Polythiophen.<sup>[33]</sup> Außerdem werden im Vergleich zu Benzol-basierten  $\pi$ -Systemen ausgehend von Thiophenen in der Regel planarisiertere Strukturen erhalten, die zu stärkeren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen neigen.<sup>[10]</sup>

Im Zuge der stetigen Optimierung bewährter Strukturen und der Suche nach neuen Strukturmotiven wurden neben Thiophenen viele weitere elektronenreiche Heterocyclen in allen Bereichen der Organischen Elektronik untersucht. Polycyclische Systeme wie Dithienopyrrole, die sich aus der Kombination von Thiophenen mit Pyrrol ergeben, eignen sich beispielsweise für den Einsatz in OFET (Abbildung 6A).<sup>[34]</sup> Phenothiazine, besonders elektronenreiche Trizyclen, zeichnen sich durch eine außergewöhnlich hohe Stabilisierung von

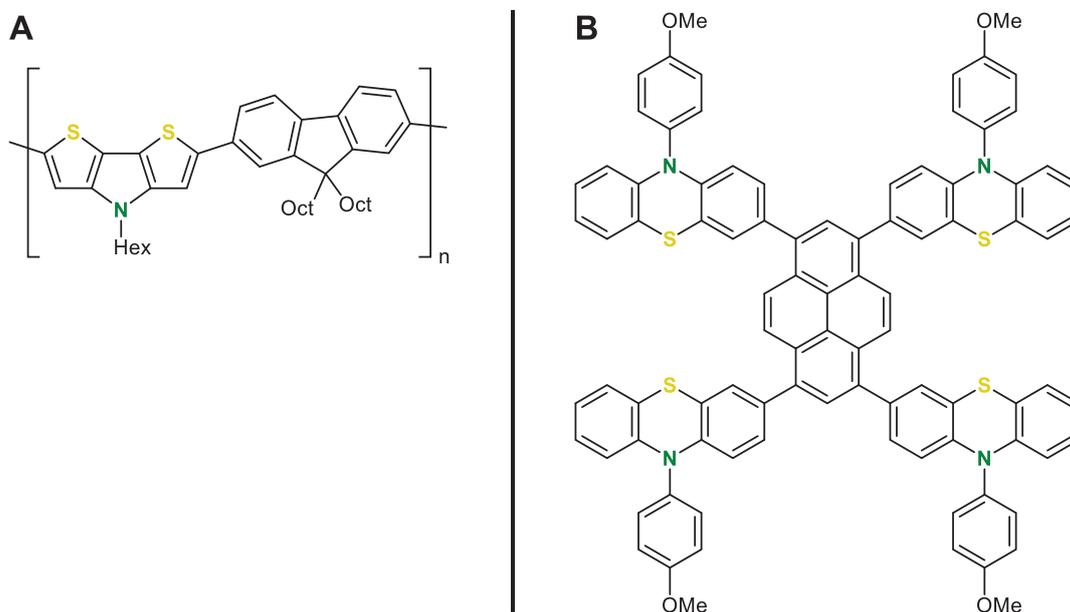
Radikalkationen aus.<sup>[35-36]</sup> Die damit verknüpfte hohe Lochbeweglichkeit von Phenothiazin-Oligomeren wurde ebenfalls in OFET untersucht (Abbildung 6B).<sup>[37]</sup>



**Abbildung 6.** Ausgewählte elektronenreiche Polyheterocyclen für OFET – (A) Dithienopyrrole<sup>[34]</sup> und (B) Phenothiazin-Triaden.<sup>[37]</sup>

Daneben wurden auch Phenothiazin-Polymere erfolgreich in OFET eingesetzt.<sup>[38]</sup> Allerdings ist die Lochbeweglichkeit von Phenothiazinen stark abhängig von der Konformation, was die Notwendigkeit eines tiefgehenden Verständnisses von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen verdeutlicht.<sup>[39]</sup>

Dithienopyrrole und Phenothiazine dienen auch bei der OLED als vielversprechende Bausteine für die Synthese von entsprechenden konjugierten  $\pi$ -Systemen (Abbildung 7). Dabei konnten die Emissionseigenschaften positiv beeinflusst werden.<sup>[40-41]</sup>

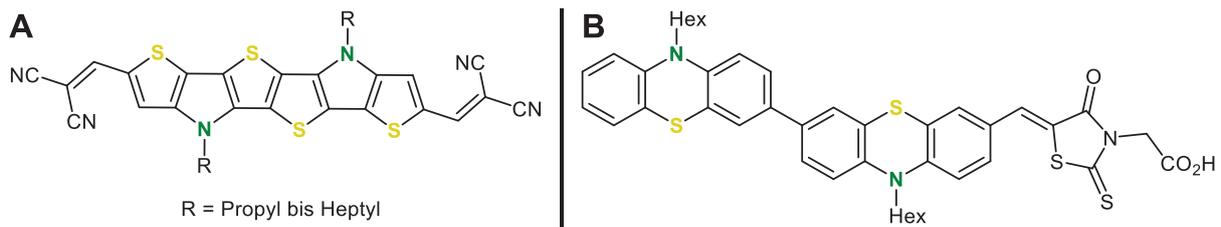


**Abbildung 7.** Ausgewähltes Dithienopyrrol und Phenothiazin für OLED – (A) Ein Dithienopyrrol-Fluorene Copolymer<sup>[40]</sup> und (B) ein Phenothiazinyl-Pyrene.<sup>[41]</sup>

OLED wie auch OFET und OSC bestehen aus einer Reihe an Komponenten, die aufeinander abgestimmt und sowohl individuell als auch als Ganzes optimiert werden müssen.<sup>[19-21,23]</sup> Die bisher vorgestellten Beispielstrukturen kamen jeweils in der aktiven Schicht zum Einsatz. Bei

einer OLED ist dies die tatsächlich emittierende Komponente. Auf Basis von Phenothiazinen wurden aber auch organisch-chemische Herangehensweisen an andere Komponenten wie die Lochinjektionsschicht der OLED entworfen.<sup>[42]</sup> Dies betont die Vielseitigkeit der Organischen Elektronik und des Phenothiazins im Einzelnen.

Jene Vielseitigkeit der Phenothiazine ermöglicht letztlich auch den Einsatz in effizienten OSC.<sup>[43-45]</sup> Mit Dithienopyrrol-basierten Chromophoren wurden ebenfalls sehr effiziente OSC konstruiert (Abbildung 8). Das Zusammenspiel aus der höchst intensiven Absorption mit der günstigen, jedoch stark substitutionsabhängigen,  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung waren dabei vorteilhaft.<sup>[46]</sup>

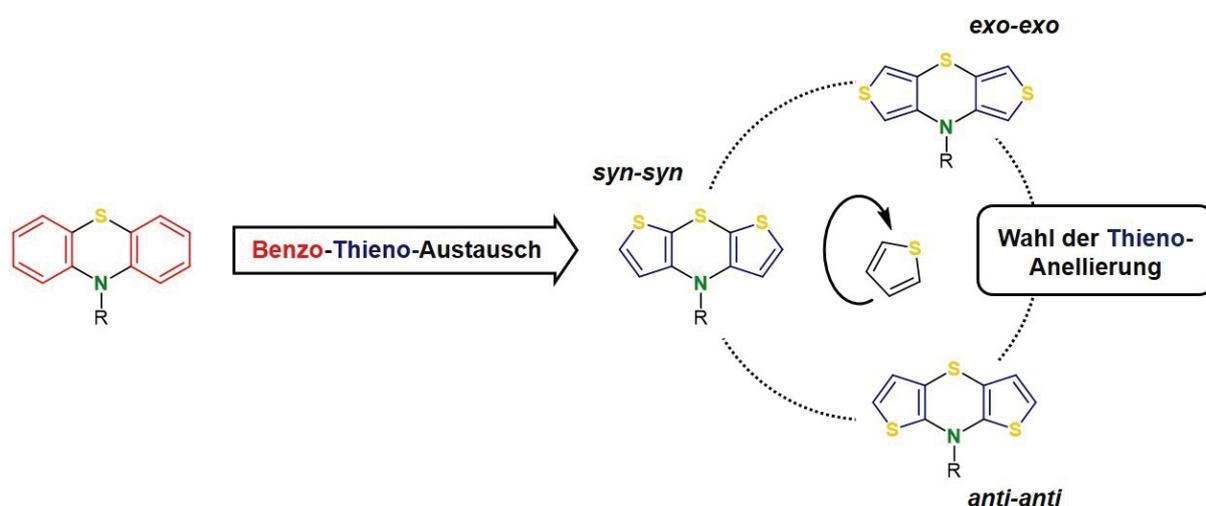


**Abbildung 8.** Ausgewähltes Dithienopyrrol und Phenothiazin für OSC – (A) Ein Dithienopyrrol-basiertes S,N-Heterohexacene mit einer Solarzell-Gesamteffizienz von bis zu 7.1 %<sup>[46]</sup> und (B) ein Phenothiazinyl-Merocyanin, ein Beispiel für einen DSSC-Chromophor mit einer Solarzell-Gesamteffizienz von 1.9 %.<sup>[43]</sup>

Da sich elektronenreiche Heterocyclen, darunter insbesondere Thiophene und 1,4-Thiazine, in der Organischen Elektronik vielfach bewährt haben, erscheint die Suche nach neuen Strukturmotiven dahingehend sehr vielversprechend. Dithienopyrrole leiten sich formal von den Carbazolen, ebenfalls häufig eingesetzten Synthesebausteinen,<sup>[19]</sup> durch einen Benzo-Thieno-Austausch ab. Wie in den vorherigen Abschnitten dargestellt wurde, zeichnen sich die Dithienopyrrole durch vorteilhafte Eigenschaften für viele Anwendungen aus. Die Entwicklung von neuen elektronenreichen  $\pi$ -Systemen durch einen Benzo-Thieno-Austausch ausgehend vom nicht minder vielseitigen Phenothiazin führt direkt zur Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

## 2.2 Aufgabenstellung

Die Vereinigung der Thiophene und der Phenothiazine führt zu den Dithieno[1,4]thiazinen, elektronenreicheren Phenothiazin-Kongeneren. Erste Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine deuteten ein großes Potential für den Einsatz als Donor an. Das Oxidationspotential ist beispielsweise etwa 300 mV kathodisch gegenüber Phenothiazinen verschoben.<sup>[47]</sup> Der Benzo-Thieno-Austausch geht aber über eine einfache Erhöhung der Elektronendichte hinaus, denn neben der der Variation der Elektronenstruktur wird die adressierbare Gerüstdiversität in der Theorie gesteigert. Je nach Anellierungsmodus von 1,4-Thiazin und Thiophen (*syn*, *anti* und *exo*) sind insgesamt sechs regioisomere Dithieno[1,4]thiazine möglich, von denen bisher nur eines, das *syn-syn* Isomer untersucht wurde.<sup>[47]</sup> Für ein umfassenderes Bild der Dithieno[1,4]thiazine in Hinblick auf mögliche Anwendungen sollten auch die übrigen Isomere untersucht werden (Abbildung 9).



**Abbildung 9.** Die Ableitung der Dithieno[1,4]thiazine aus den Phenothiazinen durch einen formalen Benzo-Thieno-Austausch führt je nach Thieno-Anellierung zu insgesamt sechs Regioisomeren. Dargestellt sind die drei Regioisomere, die jeweils nur einen der drei möglichen Anellierungsmodi (*syn*, *anti* und *exo*) beinhalten.

Das volle Potential dieser neuen, bisher noch wenig untersuchten Substanzklasse soll so besser eingeschätzt werden können. Auf Basis dieser Erkenntnisse sollen dann mit Fokus auf die Organische Elektronik neue Anwendungsfelder für die Dithieno[1,4]thiazine ausgemacht werden. Der Anellierungsmodus hat bei Dithienopyrrolen einen großen Einfluss auf die Lochbeweglichkeit.<sup>[34]</sup> Demnach könnten sich auch die elektronischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazin-Isomere und die darauf aufbauenden möglichen Anwendungen signifikant unterscheiden. Das Ziel ist die Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die schließlich für ein gezieltes, anwendungsorientiertes Strukturdesign herangezogen werden können.

Die Funktionalisierung der Dithieno[1,4]thiazine soll in diesem Zusammenhang ebenfalls mit einbezogen werden. Die Beurteilung der adressierbaren photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften, die von entscheidender Bedeutung für die Anwendung in der Organischen Elektronik sind, soll anhand von Donor-Acceptor-Konjugaten erfolgen. Dabei soll der Vergleich mit einem geeigneten Phenothiazin eine differenzierte Einordnung und Evaluierung der Ergebnisse ermöglichen.

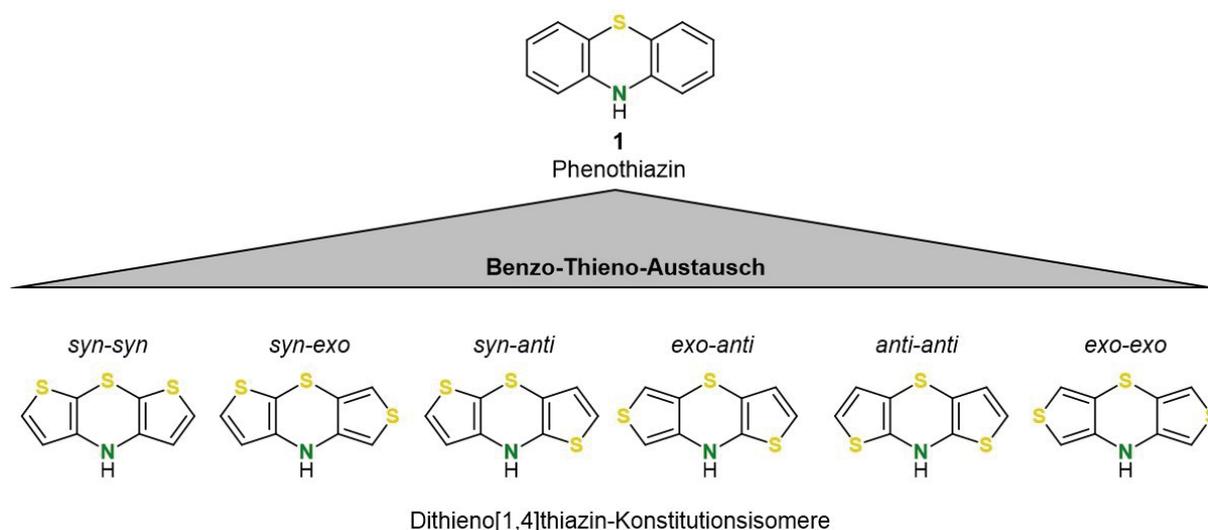
Am Anfang der Untersuchung neuer Substanzklassen steht die Entwicklung von geeigneten Synthesen. Damit die Untersuchung der Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine im Vordergrund stehen kann, sollten diese Synthesen möglichst effizient sein. Daher sollten sowohl für die Synthese der als Ausgangspunkt dienenden Dithieno[1,4]thiazin-Isomere als auch für deren Funktionalisierung effiziente Methoden entwickelt werden. Besonders Multikomponentenreaktionen würden sich dafür anbieten<sup>[48]</sup> und sollten daher bevorzugt zum Einsatz kommen.

## 3. Allgemeiner Teil

### 3.1 Das Dithieno[1,4]thiazin-Donorsystem

#### 3.1.1 Literaturübersicht zu Dithieno[1,4]thiazinen

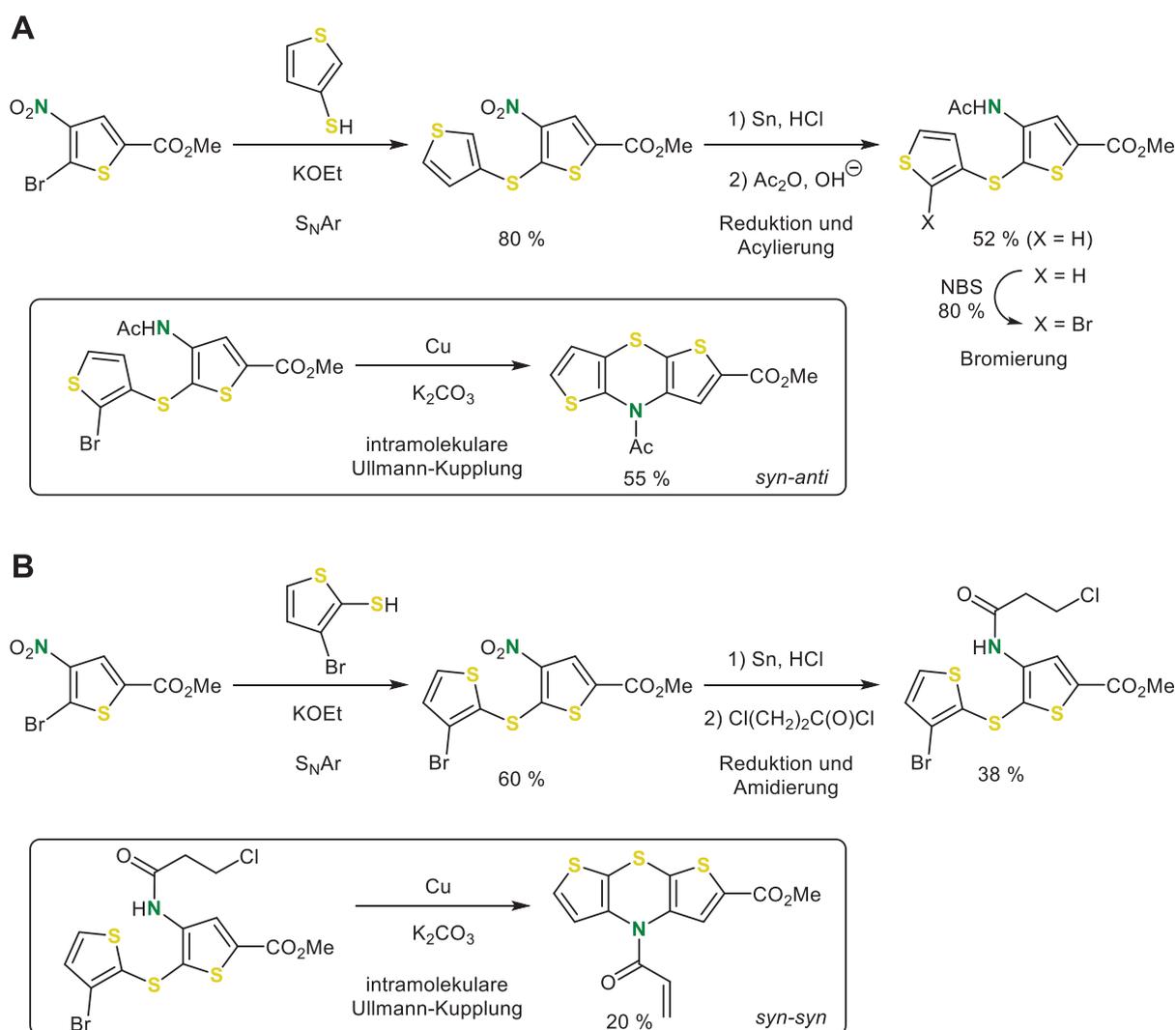
Dithieno[1,4]thiazine sind heterocyclisch-topologe Analoga der Phenothiazine, leiten sich also strukturell vom Phenothiazin ab. Ein zentrales 1,4-Thiazin anelliert mit zwei Thiophenen macht die tricyclische Dithieno[1,4]thiazin-Struktur aus. Folglich gelangt man durch einen formalen Austausch der beiden Benzoleinheiten gegen Thiophene vom Phenothiazin zum Dithieno[1,4]thiazin. Jedoch können im Gegensatz zum Benzol die Thiophene auf drei verschiedene Arten mit dem 1,4-Thiazin anelliert sein, wodurch sechs Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere möglich sind. Zur vereinfachten Unterscheidung dieser isomeren Dithieno[1,4]thiazine werden im Folgenden im Rahmen der Diskussion die Anellierungsmodi der Thiophene mit den Kürzeln *syn* (2,3-*b* anelliert), *anti* (3,2-*b* anelliert) und *exo* (3,4-*b* anelliert) wiedergegeben.<sup>[49]</sup> Die gegenseitige Lage des Thiophen- und des Thiazinschwefels wird dadurch illustriert (Schema 4).



**Schema 4.** Die sechs Regioisomere der Dithieno[1,4]thiazine entwickelt aus dem Phenothiazin durch Benzo-Thieno-Austausch.

Eine erste Synthese des Dithieno[1,4]thiazins gelang Grol *et al.* bereits im Jahre 1970.<sup>[50]</sup> Dabei war das Dithieno[1,4]thiazin-Strukturmotiv ebenfalls vom Phenothiazin inspiriert. Da das Phenothiazin Anwendung in Pharmazeutika findet,<sup>[51]</sup> wurden Dithieno[1,4]thiazine in Hinblick auf die Optimierung der pharmakologischen Eigenschaften des Phenothiazins in Betracht gezogen. Ein *syn-anti* *N*-Acyl-Dithieno[1,4]thiazin wurde in fünf Synthesestufen durch

nucleophile aromatische Substitution ( $S_NAr$ ), Reduktion, Acylierung und Ullmann-Kupplung hergestellt (Schema 5A). Ausgehend von 3-Thienylmercaptan wurde basenvermittelt die nucleophile aromatische Substitution an einem Nitrothiophen eingeleitet, wobei ein 2,3'-Dithienylsulfid gebildet wurde. Die Nitro-Gruppe ermöglichte nicht nur die Einführung des Thiazin-Schwefels (im Folgenden wie auch die Thiophen-Schwefelatome gelb hervorgehoben) durch ihre stabilisierende Wirkung auf den anionischen  $\sigma$ -Komplex der nucleophilen aromatische Substitution, sondern diente darüber hinaus auch zur Einführung des Thiazins-Stickstoffs (im Folgenden grün hervorgehoben). Per Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe wurde nach Acylierung sowie Bromierung schließlich das 1,4-Thiazin mittels intramolekularer Ullmann-Kupplung geschlossen.

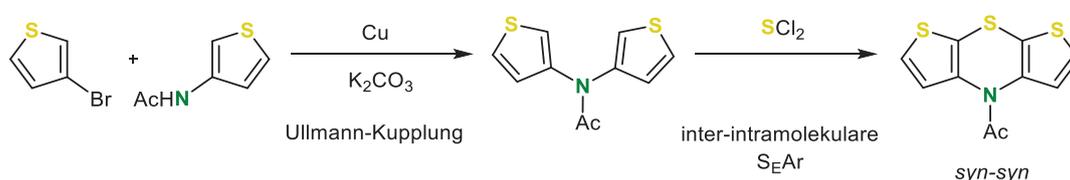


**Schema 5.** (A) Mehrstufige Synthese eines *syn-anti* Dithieno[1,4]thiazins durch finale intramolekulare Ullmann-Kupplung.<sup>[50]</sup> (B) Modifikation der Synthese als Zugang zu einem *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin.<sup>[52]</sup>

Ein analoges Vorgehen mit einem 2-Thienylmercaptan statt dem zuvor eingesetzten 3-Thienylmercaptan als Ausgangsmaterial lieferte außerdem einen ersten Zugang zum *syn-syn*

Regioisomer des Dithieno[1,4]thiazins. Dabei wurden entsprechende 2,2'-Dithienylsulfide als Intermediate erhalten. In Hinblick auf eine weitere Funktionalisierung für Anwendungen als Psychopharmaka sollte statt der Acylgruppe ein  $\beta$ -Chlorpropionsäureamid eingeführt werden. Wegen einer während der basenvermittelten Ullmann-Kondensation stattfindenden Eliminierung wurde allerdings das entsprechende Acrylamid gebildet (Schema 5B).<sup>[52]</sup>

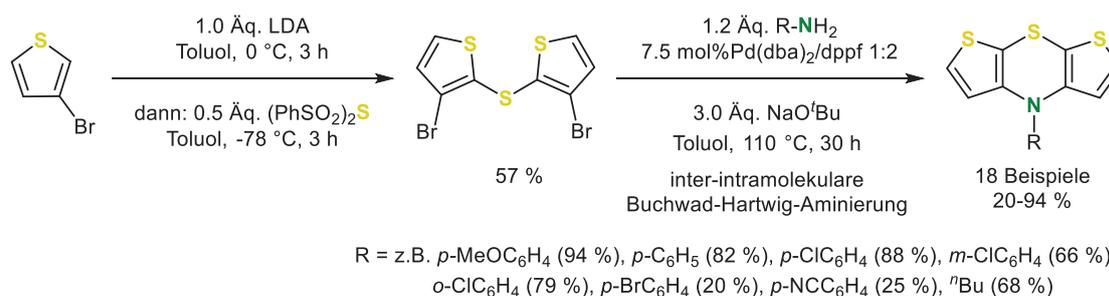
Die aufwändige Synthese der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine konnte durch eine alternative Synthesestrategie zum Aufbau des 1,4-Thiazins verkürzt werden. Via Ullmann-Kupplung zur Knüpfung der Thiazin-Stickstoffbrücke und doppelter inter- und intramolekularer elektrophiler aromatischer Substitution mit Schwefeldichlorid zur Knüpfung der Thiazin-Schwefelbrücke war das *syn-syn* *N*-Acyl-Dithieno[1,4]thiazin effizienter zugänglich. Jedoch war die Entschützung des Dithieno[1,4]thiazins durch die Hydrolyse des Amids sowohl mit Säuren als auch Basen nicht erfolgreich (Schema 6).<sup>[53]</sup>



**Schema 6.** Verkürzte Synthese von *syn-syn* *N*-Acyl-Dithieno[1,4]thiazin.<sup>[53]</sup>

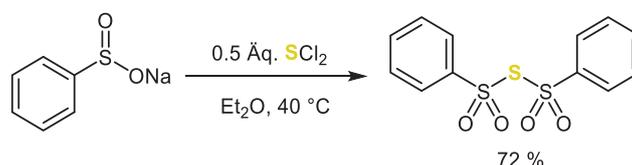
Bei der Synthese weiterer *N*-funktionalisierter *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin-Derivate ist vor diesem Hintergrund mit dem Verfahren nach Grol nur wenig Flexibilität gegeben. Die Möglichkeit, den Amidsubstituenten zu variieren oder im Falle der Acrylamide weiter zu funktionalisieren, besteht zwar, aber eine Reduktion des Amids zur Generierung von *N*-Alkylsubstituenten war bisher nicht erfolgreich.<sup>[52]</sup>

Abgeleitet von der Phenothiazin-Synthese nach Jørgensen<sup>[54]</sup> entwickelte Dostert ein zweistufiges diversitätsorientierteres Synthesekonzept für *N*-funktionalisierte *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine. Der grundlegende Unterschied zu der zweistufigen Synthese nach Grol (Schema 6) besteht darin, dass die Thiazin-Schwefelbrücke zuerst eingeführt und dann der 1,4-Thiazinring geschlossen wird (Schema 7).<sup>[47]</sup>



**Schema 7.** Diversitätsorientierte Synthese von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen via inter-intramolekularer Buchwald-Hartwig-Aminierung.<sup>[47]</sup>

Die effiziente Einführung der Schwefelbrücke erfolgte durch zweifache nucleophile Substitution am Bis(phenylsulfonyl)sulfid, das wiederum aus Schwefeldichlorid und Natriumbenzolsulfinat synthetisiert<sup>[55]</sup> werden muss (Schema 8).



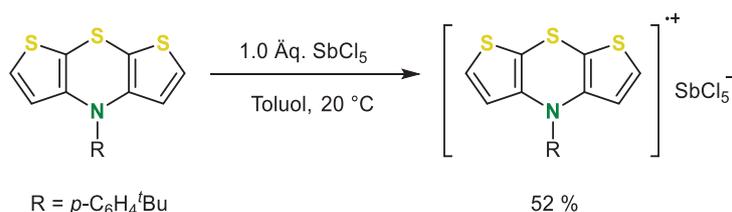
**Schema 8.** Synthese von Bis(phenylsulfonyl)sulfid.<sup>[56]</sup>

Für den Ringschluss zum 1,4-Thiazin konnte eine Palladium-katalysierte, erst inter- dann intramolekulare Buchwald-Hartwig-Aminierung etabliert werden. Dies hat den Vorteil, dass ein breites Spektrum von *N*-funktionalisierten *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen durch die einfache Variation der eingesetzten primären Amine zugänglich ist, was anhand einer Substanzbibliothek von 18 Beispielverbindungen demonstriert wurde. Elektronenarme und -reiche *N*-Aryl- und darüber hinaus auch *N*-Benzyl- und *N*-Alkylsubstituenten konnten mit guter bis sehr guter Ausbeute implementiert werden. Auch *ortho*- und *meta*-Chlor-Substituenten wurden erfolgreich erprobt. Besonders hervorzuheben ist, dass auch ein *para*-Bromphenyl-Substituent, der beispielsweise als Ausgangspunkt für weitere Kreuzkupplungen dienen könnte, mit einer moderaten Ausbeute von 20 % eingebracht werden konnte. Die Freisetzung des unsubstituierten *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins durch die Entschützung des *syn-syn* *N*-Benzyl-Dithieno[1,4]thiazins war allerdings nicht erfolgreich.<sup>[56]</sup>

Diese diversitätsorientierte, robuste und daher effiziente Synthese ermöglichte eine eingehende Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften und der Struktur *N*-funktionalisierter *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine.<sup>[47,56]</sup> Analog zu Phenothiazinen<sup>[57]</sup> liegen *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine in einer *butterfly*-Struktur gefaltet entlang der *S,N*-Achse vor, was durch Röntgenstrukturanalysen<sup>[47]</sup> bestätigt werden konnte. In einem planaren 1,4-Thiazin würde ein ungünstiges Hückel-antiaromatisches  $8\pi$ -Elektronensystem vorliegen, wodurch jene Faltung plausibel erscheint. Eine weitere Analogie zur Struktur der Phenothiazine<sup>[58]</sup> besteht darin, dass zwei verschiedene Konformationen – *extra* und *intra* – eingenommen werden können (Schema 10). Die bevorzugte Konformation ebenso wie die Faltung entlang der *S,N*-Achse sind laut Röntgenstrukturanalysen und DFT-Rechnungen abhängig von der elektronischen Natur des Thiazin-gebundenen Substituenten. Elektronenziehende Substituenten führen zu einer Bevorzugung der *extra*-Konformation, bei der der Substituent eine pseudo-axiale Stellung einnimmt, was vermutlich eine günstigere *push-pull*-Wechselwirkung zwischen dem Substituent und dem freien Elektronenpaar des Thiazin-Stickstoffatoms ermöglicht. Elektronendonierende Substituenten forcieren hingegen eher die Bevorzugung der *intra*-

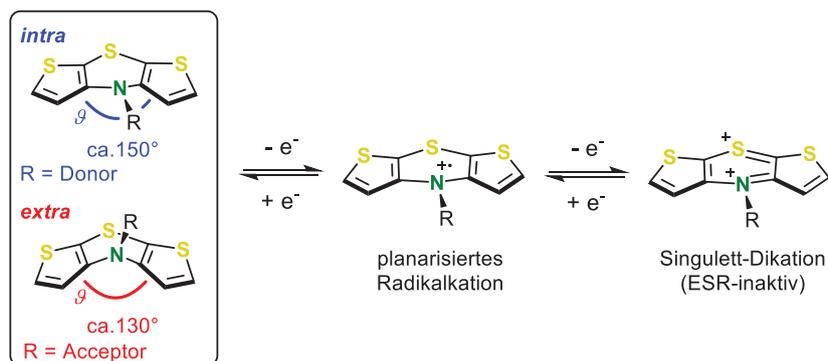
Konformation, weil die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Thiazin-Stickstoffatoms mit den anellierten Thiophenen überwiegt.<sup>[47,56,59]</sup>

Anhand des Vergleichs von beispielsweise *syn-syn* *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazin (**1a**) und *N*-Phenylphenothiazin (**2**) konnten die *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine in Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften und die Struktur tatsächlich als elektronenreichere Phenothiazin-Analoga verifiziert werden. So ist das Oxidationspotential der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine deutlich kathodisch gegenüber Phenothiazinen verschoben, im Falle der Phenyl-substituierten Derivate **1a** und **2** um etwa 320 mV.<sup>[47]</sup> Bemerkenswert ist die deutliche Stabilisierung der durch Oxidation gebildeten Radikalkationen gegenüber Phenothiazinen. Letzteres deutet die um mehrere Größenordnungen gesteigerte Semichinonbildungskonstante  $K_{SEM}$  des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins **1a** im Vergleich zu Phenothiazin **2** an. Semichinonbildungskonstanten sind ein Maß für die Stabilität von Radikalkationen. Phenothiazine weisen bereits relativ hohe Semichinonbildungskonstanten auf.<sup>[35]</sup> Mittels ESR-Messungen gelang es Schneeweis die Elektronenstruktur des Radikalkations des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins näher zu beleuchten. Dafür wurde ein solches Radikalkation durch Oxidation mit Antimon(V)chlorid synthetisiert und isoliert (Schema 9).



**Schema 9.** Synthese eines isolierbaren *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin-Radikalkations.<sup>[60]</sup>

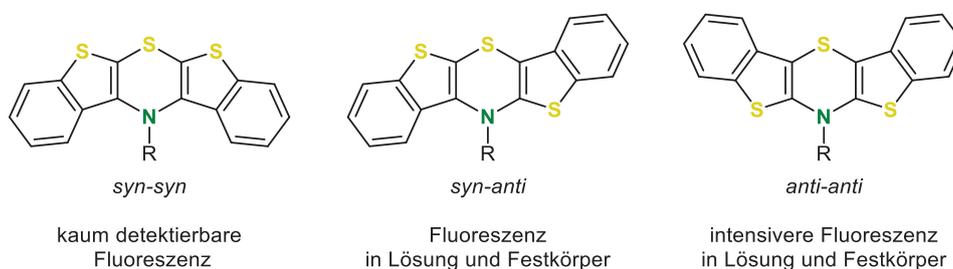
Die Hyperfeinkopplung spricht für eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikals am Thiazin-Stickstoffatom aber auch für eine Delokalisierung des Radikals im Dithieno[1,4]thiazin-System, was in Einklang mit DFT-Rechnungen steht.<sup>[60]</sup> Diese Berechnungen schlagen außerdem eine Planarisierung des Dithieno[1,4]thiazin-Radikalkations vor, was erneut in Übereinstimmung mit Phenothiazinen steht.<sup>[61]</sup> Typisch für *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine ist nicht nur die Erstoxidation bei relativ niedrigen Potentialen. In der Regel zeigen cyclovoltammetrische Messungen zwei reversible Einelektronenoxidationen auf, welche beide außerdem durch den elektronenziehenden bzw. -donierenden Charakter der Substituenten einstellbar sind.<sup>[47]</sup> Auch das durch die Zweitoxidation gebildete Dikation konnte synthetisiert und charakterisiert werden. Dieses zeigte im Gegensatz zum Radikalkation keine ESR-Aktivität, was für das Vorliegen eines Singulett-Zustandes und gegen einen diradikalischen Triplett-Zustand spricht.<sup>[60]</sup> In Schema 10 sind die aus den Röntgenstrukturanalysen, der ESR-Spektroskopie und den DFT-Berechnungen gewonnenen Erkenntnisse über die Struktur der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine zusammengefasst.<sup>[47,56,59-60]</sup>



**Schema 10.** Gefaltete Schmetterlingsstruktur der *intra*- und *extra*-Konformation der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine im neutralen Grundzustand (links) und planarisierte Strukturen der Radikal- (Mitte) und Dikationen (rechts). Die abgebildeten *S,N*-Faltwinkel  $\vartheta$  sind aus Röntgenstrukturdaten ( $R = \text{Ph}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Bu}$  für *intra* und  $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN}$  für *extra*) und die Strukturen der oxidierten Spezies sind aus den Ergebnissen von DFT-Rechnungen und ESR-Messungen ( $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Bu}$ ) abgeleitet.<sup>[47,56,59-60]</sup>

So ähnlich sich die Struktur und die elektrochemischen Eigenschaften von Phenothiazinen und *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen auch sind, die photophysikalischen Eigenschaften unterscheiden sich gravierend in Bezug auf die Emission. Alle von Dostert untersuchten *N*-substituierten *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine zeigten keine detektierbare Fluoreszenz,<sup>[47]</sup> was bei vergleichbaren Phenothiazinen untypisch ist.<sup>[62]</sup> Als Ursache hierfür wird eine gesteigerte Geschwindigkeitskonstante des *intersystem crossings* angenommen, was durch einen ausgeprägteren Schweratomeffekt wegen des erhöhten Schwefelanteils erklärt werden kann.<sup>[47]</sup>

Eine deutliche Intensivierung der Fluoreszenz wurde von Schneewis durch eine Modifikation der Dithieno[1,4]thiazin-Struktur erreicht. Eine zusätzliche Dibenzanellierung führte formal zu den Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen, deren Emissionseigenschaften sich je nach Regioisomer stark unterscheiden (Abbildung 10). Die von Dostert etablierte Syntheseroute der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine konnte auf die Synthese der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine übertragen werden.<sup>[49]</sup>

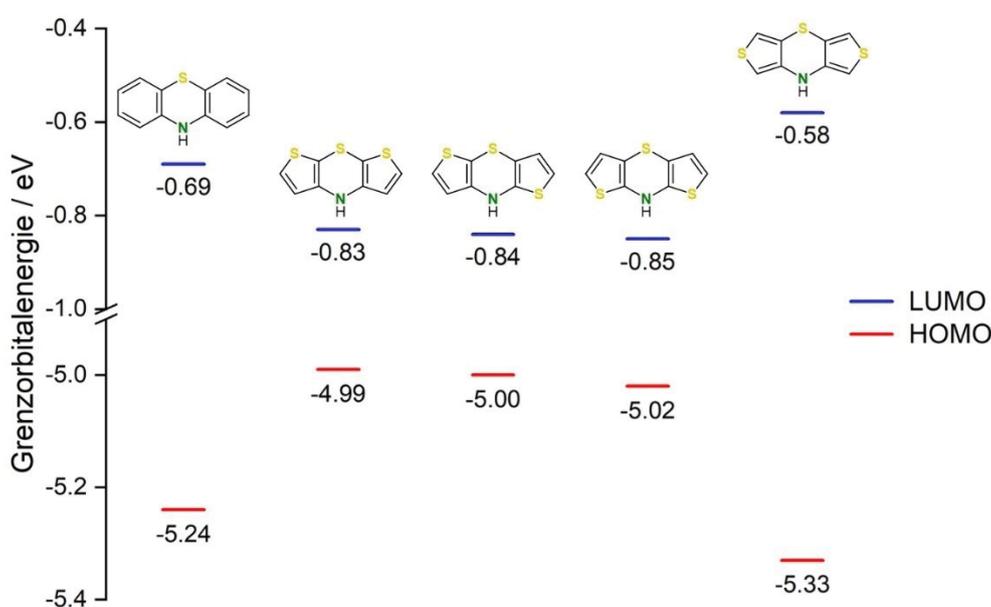


**Abbildung 10.** Fluoreszenz der Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins.<sup>[49]</sup>

### 3.1.2 Theoretische Evaluation der Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere

Motiviert von der starken Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften und der Struktur der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine vom Thieno-Anellierungsmodus<sup>[49]</sup> (siehe Kapitel 3.1.1) sollte diese auch bei den fünf Regioisomeren (*anti-anti*, *syn-anti*, *syn-exo*, *anti-exo* und *exo-exo*; vgl. Schema 4) der Dithieno[1,4]thiazine näher untersucht werden. Es sind ebenfalls deutliche Unterschiede zu erwarten. Aufgrund der zusätzlich möglichen *exo*-Anellierung und der damit einhergehenden größeren Anzahl der Regioisomere könnte zudem eine noch breitere Auffächerung der Eigenschaften vorhanden sein.

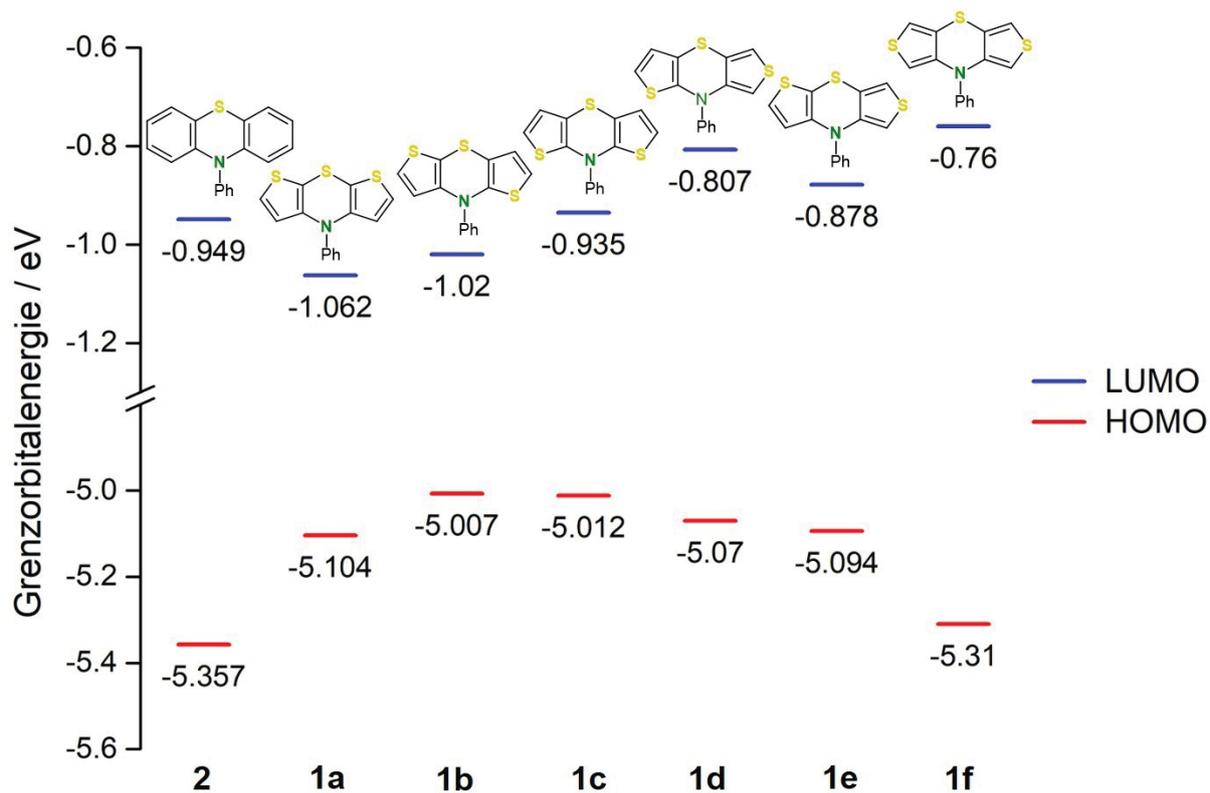
Dostert hatte die *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine anhand eines quantenchemisch gestützten Screenings der Regioisomere im Hinblick auf eine Anwendung in der Organischen Elektronik gezielt ausgewählt. Wegen des Benzo-Thieno-Austausches waren sowohl eine gesteigerte Elektronendichte als auch eine erhöhte Polarisierbarkeit im Vergleich zum Phenothiazin theoretisch zu erwarten. Da Phenothiazine sich aufgrund ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von äußerst stabilen Radikalkationen<sup>[35]</sup> und ihrer reversiblen Oxidierbarkeit unter anderem für den Einsatz in organischen Halbleitermaterialien eignen,<sup>[63]</sup> sollte das Dithieno[1,4]thiazin mit dem kleinsten Oxidationspotential identifiziert werden, um eine größtmögliche Optimierung der Eigenschaften des Phenothiazins zu erreichen. Da die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitales (HOMO) häufig sehr gut mit dem Oxidationspotential korreliert,<sup>[64]</sup> konnte mittels einfacher Geometrieoptimierungen auf DFT-Niveau eine erste Einschätzung zur Relation der Oxidationspotentiale der Regioisomere abgegeben werden. Das *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin wies sich dabei mit der höchsten HOMO-Energie als das Isomer mit dem potentiell niedrigsten Oxidationspotential aus und es deutete sich die experimentell bestätigte Steigerung der Elektronendichte im Vergleich zum Phenothiazin an (Abbildung 11).<sup>[47]</sup>



**Abbildung 11.** DFT-gestütztes Screening der Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere anhand der Grenzorbitalenergien nach Dostert (B3LYP/6-311G\*<sup>[47]</sup>).

Laut der ähnlichen HOMO-Energien sollten die Potentialdifferenzen zwischen dem *syn-syn* und dem *syn-anti* (ca. 0.01 eV) bzw. dem *anti-anti* (ca. 0.03 eV) Isomer nur sehr klein sein. Somit sollten auch letztere gegen das Phenothiazin deutlich kathodisch verschobene Oxidationspotentiale besitzen. Erstaunlicherweise reiht sich die HOMO-Energie des *exo-exo* Isomers nicht in diesen Trend ein und deutet sogar eine anodische Verschiebung (ca. 0.09 eV) gegen das Phenothiazin an.

Besonders betont werden muss jedoch, dass die HOMO-Energien nur für die *N-H*-substituierten Dithieno[1,4]thiazine, deren Synthese bisher nicht erfolgreich war,<sup>[53,56]</sup> verglichen wurden. Weil aber die elektronischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine signifikant von der *N*-Substitution kontrolliert werden,<sup>[47,56]</sup> wurde ein neues Screening durchgeführt (Abbildung 12). Um näher an eine reale, experimentell einfacher überprüfbare Situation zu gelangen, wurden diesmal alle sechs denkbaren *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazine **1** verglichen. Der Phenyl-Substituent wurde als neuer Bezugspunkt ausgewählt, weil eine verhältnismäßig kleine Änderung der elektronischen Eigenschaften zu erwarten ist, wodurch die elektronischen Eigenschaften weiterhin vom Dithieno[1,4]thiazin dominiert werden sollten. Außerdem nahmen die *syn-syn* *N*-Aryl-Dithieno[1,4]thiazine eine zentrale Rolle in der Synthese funktionalisierter Systeme ein.<sup>[47,65-66]</sup> Die für das Screening notwendigen Geometrieoptimierungen wurden mit dem Gaussian09-Programmpaket,<sup>[67]</sup> dem B3LYP-Funktional<sup>[68-69]</sup> und 6-311G\* als Basissatz<sup>[70-71]</sup> durchgeführt, die auch Dostert eingesetzt hatte.<sup>[47,56]</sup> Zudem wurden Solvatationseffekte berücksichtigt. Weil die experimentelle Untersuchung der elektronischen Eigenschaften – wie auch von Dostert so vorgenommen<sup>[47]</sup> – überwiegend in Dichlormethan durchgeführt werden sollte, wurde das polarizable continuum model (PCM)<sup>[72]</sup> mit Dichlormethan als Lösungsmittel angewendet. Beim Vergleich der neu berechneten *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere **1** zeigt sich eine interessante Veränderung der Hierarchie der HOMO-Energien. Offenbar bewirkt die *N*-Phenyl-Substitution eine Absenkung der HOMO-Energie des *syn-syn* Isomers **1a** gegenüber den *syn-anti* und *anti-anti* Isomeren **1b** und **1c**, wodurch nun für das *syn-anti* Isomer **1b** das niedrigste Oxidationspotential zu erwarten ist. Das *anti-anti* Isomer **1c** kann wegen der nur geringfügig angehobenen HOMO-Energie (ca. 0.050 eV) in einem ähnlichen Potentialbereich für die Oxidation vermutet werden. Außerdem ist anhand der HOMO-Energie des *exo-exo* Isomers **1f** keine anodische Verschiebung der Oxidationspotentiale gegen das Phenothiazin **2** mehr zu erwarten. Die HOMO-Energien der *anti-exo* und *syn-exo* Isomere **1d** und **1e** liegen zwischen den HOMO-Energien des *syn-syn* Isomers **1a** bzw. des *anti-anti* Isomers **1c** und des *exo-exo* Isomers **1f**, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass sie sich strukturell zur Hälfte von beiden Isomeren ableiten.

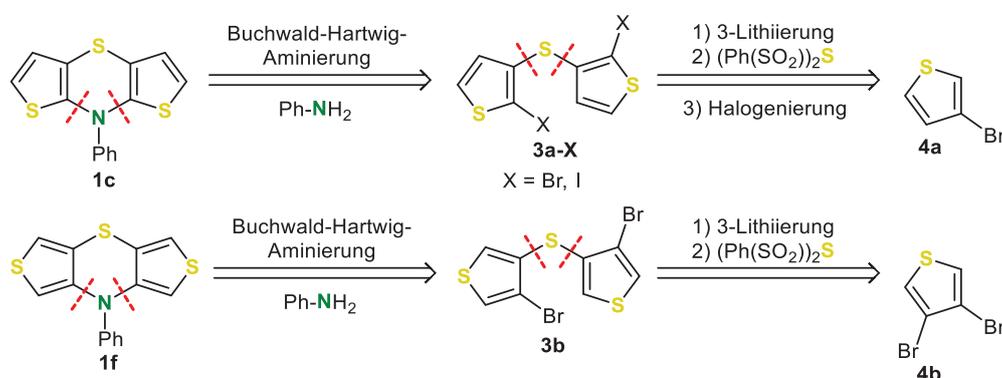


**Abbildung 12.** DFT-gestütztes Screening der sechs *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere **1** anhand der Grenzorbitalenergien (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Folglich könnten, setzt man eine *N*-Aryl-Substitution voraus, insbesondere die *anti-anti* und die *syn-anti* Isomere wegen der höheren HOMO-Energieniveaus noch günstigere elektronische Eigenschaften als die *syn-syn* Isomere in Hinblick auf einen Einsatz als Donorsystem haben.

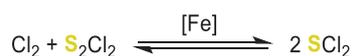
### 3.1.3 Optimierte Synthesestrategie für Dithieno[1,4]thiazine und Anwendung zur Synthese der Regioisomere

Zur experimentellen Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der *N*-Phenyl-substituierten Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere **1** mussten diese zunächst synthetisiert werden. Dazu sollte die von Dostert etablierte Syntheseroute (Schema 7)<sup>[47]</sup> verwendet werden, weil diese bereits zur effizienten Synthese von *syn-syn* *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazin (**1a**) angewendet wurde. Die entsprechende Retrosynthese der symmetrischen *anti-anti* und *exo-exo* Isomere **1c** und **1f** deutete eine einfache Übertragbarkeit der Methode von Dostert an (Schema 11), denn die Synthesen der Dithienylsulfid-Intermediate **3** waren aus Arbeiten über die Synthese von Dithienothiophenen bereits bekannt.<sup>[73]</sup> Zur Synthese von **3a-X** musste lediglich ein zusätzlicher Halogenierungsschritt eingeführt werden.



**Schema 11.** Retrosynthetische Analyse der symmetrischen Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere **1c** und **1f** basierend auf der Synthese des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins **1a** nach Dostert<sup>[47]</sup> und Synthesen von Dithienylsulfiden **3** nach De Jong.<sup>[73]</sup>

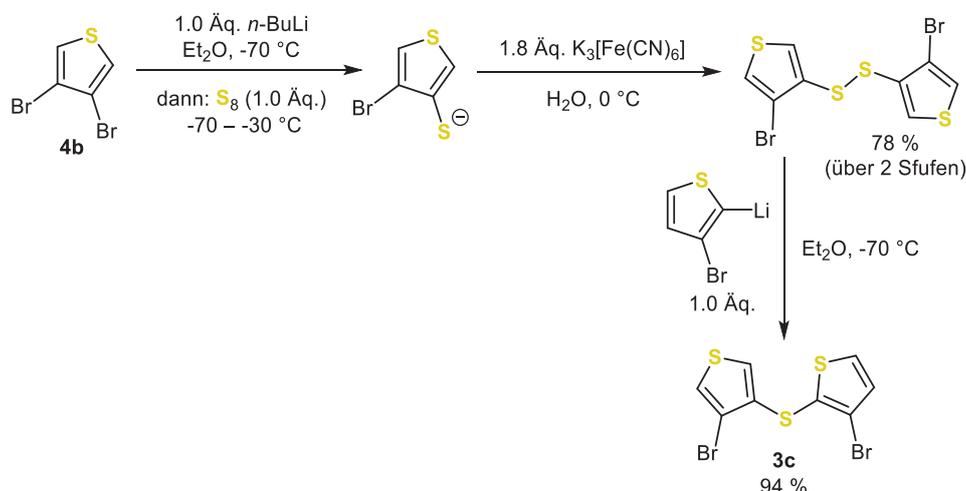
Die etablierte Synthese der benötigten Dithienylsulfide **3** hat allerdings Nachteile. Zur Einführung des Thiazin-Schwefelatoms musste auf ein Schwefeldielektrophil zurückgegriffen werden. Schwefeldichlorid bietet sich dafür an,<sup>[74]</sup> aber Bis(phenylsulfonyl)sulfid stellt eine weitaus praktikablere Lösung dar.<sup>[73]</sup> Da das Bis(phenylsulfonyl)sulfid seinerseits aus Schwefeldichlorid synthetisiert wird,<sup>[55]</sup> erhöht sich so jedoch der Syntheseaufwand. Zudem ist die Synthese von Schwefeldichlorid<sup>[59]</sup> durch die Verwendung von Chlorgas (Schema 12) mit einem zusätzlichen Gefahrenpotential verbunden.



**Schema 12.** Synthese von Schwefeldichlorid: Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Chlor unter heterogener Eisenkatalyse.<sup>[59]</sup>

Darüber hinaus ist die Knüpfung der Sulfid-Brücke mittels Bis(phenylsulfonyl)sulfid auf symmetrische Dithienylsulfide limitiert, sodass aufwändigere mehrstufige Synthesen der

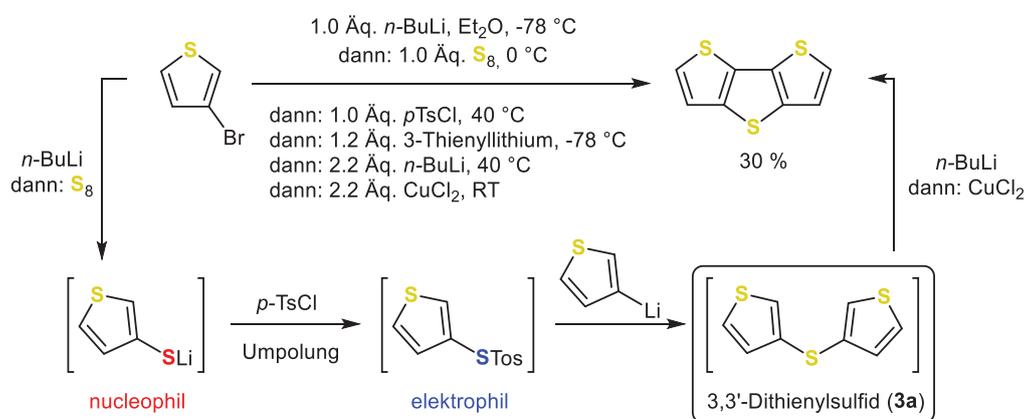
unsymmetrischen Dithienylsulfide nötig wären (Schema 13).<sup>[73]</sup> Insbesondere in Hinblick auf die zusätzliche Arbeitszeit ist dies ein großer Nachteil.



**Schema 13.** Beispiel einer mehrstufigen Synthese von unsymmetrischen Dithienylsulfiden nach De Jong: Schlüsselschritt ist der Einsatz eines symmetrischen Dithienyldisulfids, das mit Thienyllithium als Schwefel-Monoelektrophil reagiert und so desymmetrisiert wird.<sup>[73]</sup>

Für die unsymmetrischen Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere **1b**, **1d** und **1e**, in denen jeweils zwei verschiedene Thieno-Anellierungen vorliegen, sollte also eine andere Syntheseroute gewählt werden.

Der Verzicht auf Bis(phenylsulfonyl)sulfid bei einer gleichzeitigen Reduktion der Anzahl der Synthesestufen wurde außerdem angestrebt. Multikomponentenreaktionen (MCR) schienen eine geeignete Lösung für diese Problemstellung zu sein. An dieser Stelle sei auf Kapitel 3.2.2 verwiesen, das sich eingehender mit dem Konzept der MCR befasst. Chen *et al.* stellten eine konsekutive Dreikomponentenreaktion vor, mit dem Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*d*]thiophen mit guter Ausbeute in einem Ein-Topf-ähnlichen Verfahren zugänglich ist (Schema 14).<sup>[75]</sup>

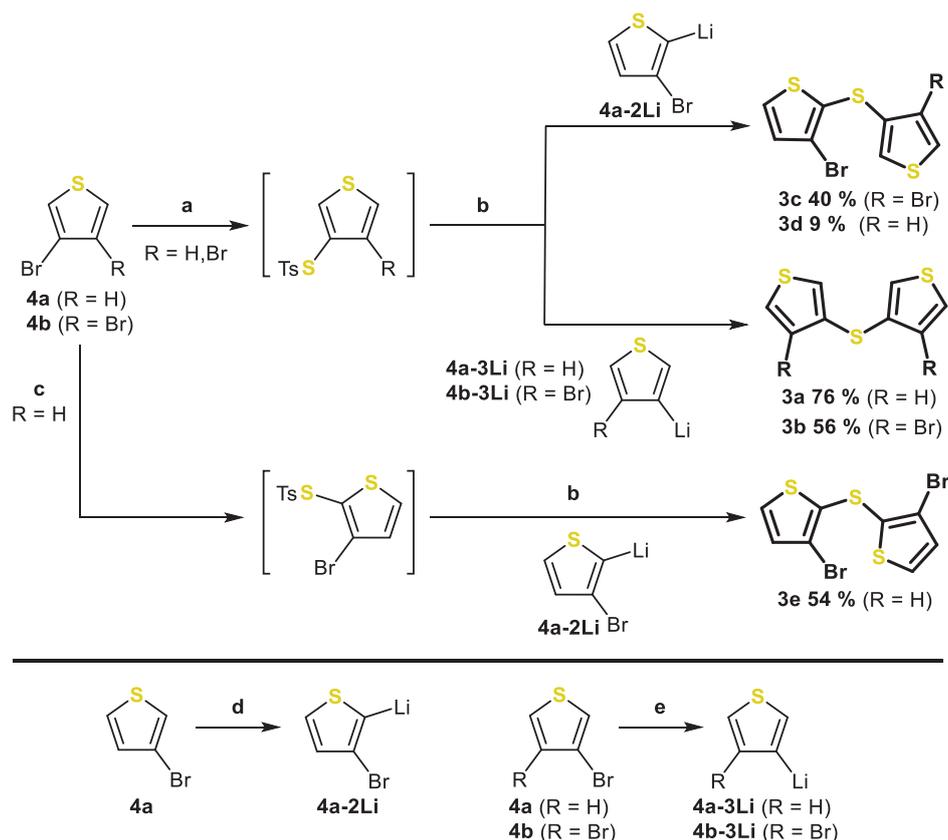


**Schema 14.** Synthese von Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*d*]thiophen nach Chen *et al.*<sup>[75]</sup>

Ausgehend von 3-Bromthiophen, das mithilfe von *n*-Butyllithium einem Brom-Lithium-Austausch unterzogen wird, wird Lithium 3-Thienylsulfid generiert. Dabei fungiert elementarer Schwefel selbst als Elektrophil. Da jedoch das gebildete Thienylsulfid ein starkes Nucleophil ist, muss das als Nebenprodukt des Brom-Lithium-Austausches gebildete elektrophile Butylbromid zuvor per Vakuumdestillation entfernt werden. Streng genommen wird dadurch die Ein-Topf-Sequenz unterbrochen, weil dies einer Isolierung des intermediären 3-Thienyllithiums gleichkommt.<sup>[48]</sup> Im Anschluss wird das Sulfid tosyliert, was eine Umpolung dieses Schwefelatoms zur Folge hat. Die Reaktion mit einer zweiten Portion 3-Thienyllithium führt darum im nächsten Schritt zum 3,3'-Dithienylsulfid (**3a**). Diese nucleophile Substitution läuft analog zu der bereits etablierten Synthese von Dithienylsulfiden ab (Schema 7), da auch hier Sulfinat die Abgangsgruppe darstellt. Nach einer Dilithiierung mit *n*-Butyllithium in den beiden zur Sulfidbrücke benachbarten  $\alpha$ -Thiophen-Positionen wird die Sequenz durch stöchiometrische Mengen Kupfer(II)chlorid mit einer oxidativen Kupplung abgeschlossen und das Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*d*]thiophen mit einer Ausbeute von 30 % erhalten. In Anbetracht der drei konsekutiv geknüpften Bindungen ist dies eine gute Ausbeute, denn die theoretische Ausbeute je Bindungsknüpfung beträgt damit etwa 67 %.

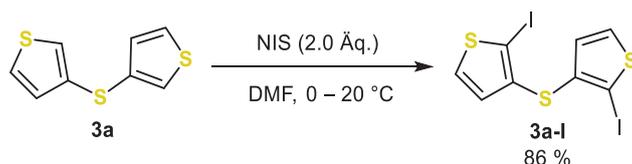
Ein effizienterer und schnellerer Zugang zu den Dithienylsulfiden **3** konnte in Anlehnung an die Synthesesequenz nach Chen *et al.* eröffnet werden (Schema 15), indem die finale oxidative Kupplung weggelassen wurde. Besonders vorteilhaft war, dass elementarer Schwefel direkt eingesetzt werden kann, wodurch sich die Atomökonomie im Vergleich zur etablierten Synthese<sup>[47]</sup> drastisch erhöht. Ausgehend von 3-Bromthiophen (**4a**) und 3,4-Dibromthiophen (**4b**) wurden durch die Modifikation der Reaktionsbedingungen über das 3,3'-Dithienylsulfid (**3a**) hinaus vier weitere Dithienylsulfide (**3b** – **3e**) synthetisiert. Dabei ist es gelungen, die Sulfidbrücke je nach Bedarf in der 2- oder 3-Position der Thiophene anzubringen. Für eine Verknüpfung in der 3-Position wurde ein Brom-Lithium-Austausch an entsprechend bromierten Thiophenen mit *n*-Butyllithium genutzt. Die Verknüpfung in der 2-Position wurde durch Lithiieren mit LDA erreicht. Durch die konsekutive Reaktionsführung konnte die Synthese des unsymmetrischen Dithienylsulfids **3c** mit einer guten Ausbeute von 40 % an nur einem Laborarbeitstag realisiert werden. Damit lag die Ausbeute zwar formal unter der Gesamtausbeute der mehrstufigen Synthese nach De Jong (73 %, Schema 13), wählt man aber das Startmaterial 3,4-Dibromthiophen (**4b**) für die Berechnung der Ausbeute als Bezugspunkt, zeigt sich die Ebenbürtigkeit des neuen Ein-Topf-Verfahrens mit der etablierten mehrstufigen Synthese. Bei der mehrstufigen Synthese wird die Desymmetrisierung durch eine heterolytische Bindungsspaltung der Disulfidbrücke eines symmetrischen Dithienyldisulfids erreicht. Demzufolge kann so effektiv nur maximal 50 % des zur Synthese des Dithienyldisulfids eingesetzten Startmaterials **4b** für die weiteren Umsetzungen zur Verfügung stehen, was die Gesamtausbeute in Bezug auf **4b** halbiert. Auch die Ein-Topf-Ausbeuten der

Dithienylsulfide **3a**, **3b** und **3e** waren den Gesamtausbeuten der etablierten Mehrstufensynthesen<sup>[47,73]</sup> ebenbürtig oder sogar überlegen. Die Dithienylsulfide **3b** und **3e** wurden jeweils mit einer guten Ausbeute von etwa 55 % erhalten, **3a** sogar mit einer sehr guten Ausbeute von 76 % (im Mittel 87 % pro Bindungsknüpfung). Wegen der deutlichen Verkürzung der Präparationszeit auf nur einen Tag, insbesondere beim unsymmetrischen Dithienylsulfid **3c**, stellt das entwickelte Ein-Topf-Verfahren also eine präparativ wertvolle Optimierung auf dem Weg zu den Regioisomeren der Dithieno[1,4]thiazine dar.



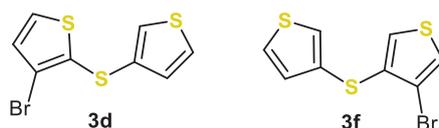
**Schema 15.** Ein-Topf-Synthese der Dithienylsulfide **3a** – **3e**. Reaktionsbedingungen: a) 1.0 Äq. *n*-BuLi, Et<sub>2</sub>O, -78 °C; dann: 1.0 Äq. S<sub>8</sub>, -78 – 0 °C; dann: 1.0 Äq. pTsCl, 0 – 40 °C; b) 1.2 Äq. Thiophyllithium **4-Li**, -78 °C; c) 1.0 Äq. LDA, Et<sub>2</sub>O, -78 °C; dann: 1.0 Äq. S<sub>8</sub>, -78 – 0 °C; dann: 1.0 Äq. pTsCl, 0 – 40 °C; d) LDA, Et<sub>2</sub>O, -78 °C; e) *n*-BuLi, Et<sub>2</sub>O, -78 °C.

Für den geplanten Einsatz in einer Buchwald-Hartwig-Aminierung musste 3,3'-Dithienylsulfid (**3a**) zunächst noch halogeniert werden. Eine Diiodierung in den 2,2'-Positionen konnte mit NIS in einer sehr guten Ausbeute von 86 % vorgenommen werden (Schema 16). Dabei musste zur Wahrung der Regioselektivität und zur Verhinderung einer Überiodierung gekühlt werden.



**Schema 16.** Iodierung von **3a**.

Die Synthese des für das *syn-anti* Dithieno[1,4]thiazin **1b** benötigten 2,3'-Dithienylsulfids **3d**, das bisher unbekannt war, erwies sich jedoch als schwierig. Einerseits konnte mit dem entwickelten Ein-Topf-Verfahren nur eine niedrige Ausbeute (9 %) erhalten werden (Schema 15). Andererseits lieferte eine Bromierung mit NBS, analog durchgeführt zur Iodierung von **3a**, immer ein untrennbares Gemisch mit Nebenprodukten durch die offensichtlich unselektive Halogenierung. Auch mit einem alternativen Syntheseansatz stellte sich keine Verbesserung ein (siehe Kapitel 5.1). Da bei der Halogenierung des Dithienylsulfids **3f** (Abbildung 13) mit einer ähnlichen Problematik zu rechnen ist, wurde auch dieses zunächst nicht weiter verfolgt.

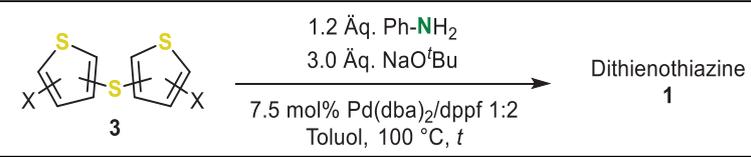
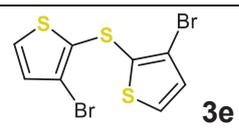
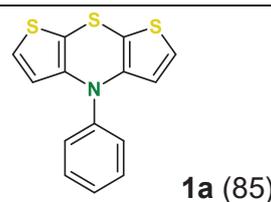
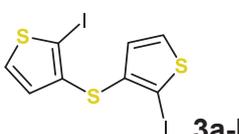
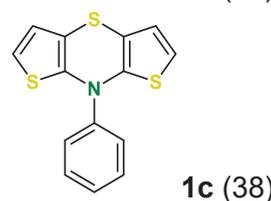
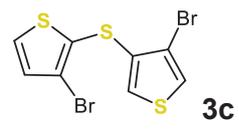
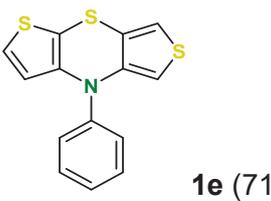
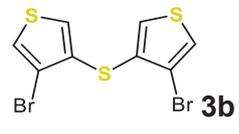
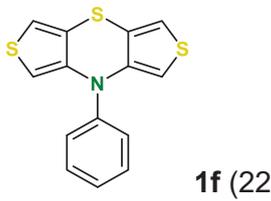


**Abbildung 13.** Im Sinne der gewählten Syntheseroute nicht zielführende Dithienylsulfid-Zwischenstufen **3d** und **3f**.

Mit den vier Dithienylsulfiden **3a** – **3c** und **3e** war nicht nur der Weg zum bekannten *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin **1a** deutlich verkürzt, sondern auch der Weg für die Synthese der *anti-anti*, der *exo-exo* und der *syn-exo* Isomere **1c**, **1e** und **1f** bereitet. Die Buchwald-Hartwig-Aminierung wurde jeweils mit den von Dostert etablierten Bedingungen unverändert durchgeführt. Dementsprechend kamen Natrium-*tert*-butoxid als Base sowie Dibenzyliden-palladium(0) und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen (dppf) im Verhältnis 1:2 als Katalysatorsystem in Toluol zum Einsatz.<sup>[47]</sup> Im Einklang mit der theoretischen Evaluation der Regioisomere (siehe Kapitel 3.1.2) wurde Anilin als Aminkomponente verwendet. Das *anti-anti* Isomer **1c** konnte mit einer moderaten Ausbeute von 38 %, das *syn-exo* Isomer **1e** mit einer guten Ausbeute von 71 % und das *exo-exo* Isomer **1f** mit einer geringeren Ausbeute von 22 % isoliert werden. Außerdem wurde das bereits bekannte *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin **1a**<sup>[47]</sup> zu Vergleichszwecken mit einer sehr guten Ausbeute von 85 % hergestellt (Tabelle 1). Auffällig ist die geringere Ausbeute der übrigen Isomere im Vergleich zu **1a**. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage änderte die Ausbeute von **1f** nicht. Auch im Falle des *anti-anti* Isomers **1c** führte eine verlängerte Reaktionszeit zu keiner Steigerung der Ausbeute. Im Rahmen einer Masterarbeit untersuchte Hauer aufbauend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit die Synthese der *anti-anti* Isomere via Buchwald-Hartwig-Aminierung

eingehender. Dabei wurde eine  $^{19}\text{F}$ -NMR-gestützte Optimierungsstudie der Aminierung durchgeführt, die eine direkte und quantifizierbare Analyse der Ausbeute aus der Reaktionsmischung heraus ermöglichte. Dies hat den Vorteil, dass ein möglicher Einfluss der Isolierung auf die Ausbeute ausgeblendet werden kann und ein unverfälschterer Blick auf die Reaktion selbst gegeben ist. Das Ergebnis dieser Optimierung ist, dass die Reaktionsbedingungen nach Dostert bereits relativ gute Resultate liefern und kaum zu optimieren sind.<sup>[76]</sup>

**Tabelle 1.** Synthese der drei neuen Dithieno[1,4]thiazine **1c**, **1e** und **1f** via Buchwald-Hartwig-Aminierung.

			
Eintrag	Dithienylsulfid <b>3</b>	Reaktionszeit <i>t</i> [h]	Dithienothiazin <b>1</b> (Ausbeute [%]) <sup>a</sup>
1 <sup>b</sup>	 <b>3e</b>	21	 <b>1a</b> (85)
2	 <b>3a-l</b>	18	 <b>1c</b> (38)
3	 <b>3c</b>	19	 <b>1e</b> (71)
4	 <b>3b</b>	20	 <b>1f</b> (22)

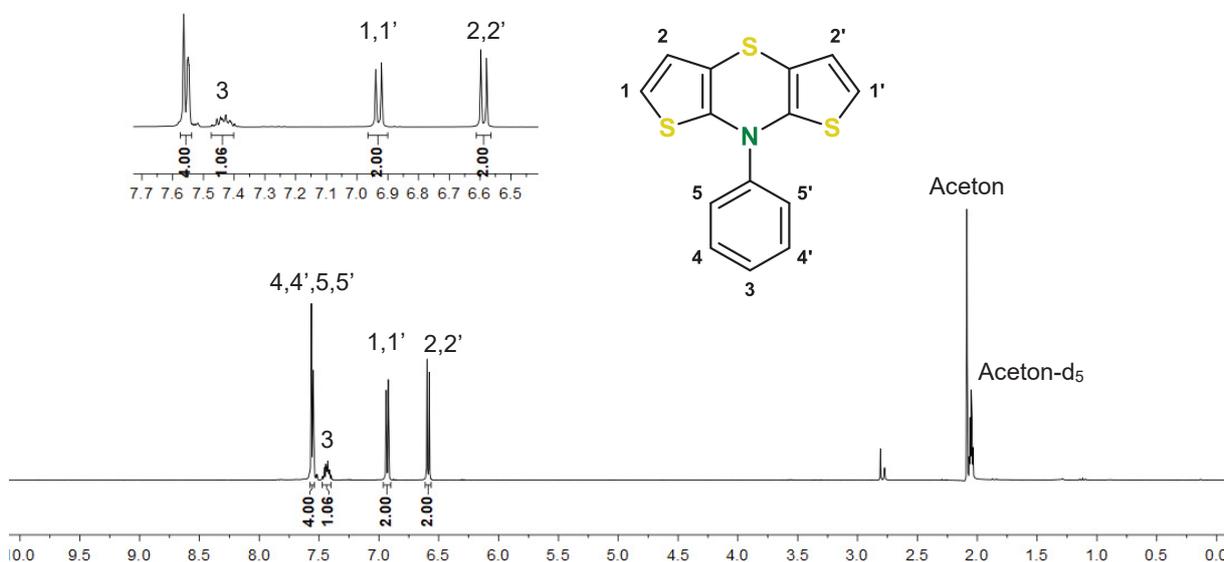
a) Isoliert nach Säulenchromatographie; b) Analog synthetisiert zu Dostert *et al.*<sup>[47]</sup>

Es wurden also insgesamt erfolgreich drei neue Regioisomere synthetisiert, deren elektronische Eigenschaften laut der DFT-basierten Vorhersage (Abbildung 12) das Spektrum der Eigenschaften der Ditheno[1,4]thiazine deutlich erweitern könnten.

### 3.1.4 Strukturaufklärung der Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere

Die Strukturen der drei Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere **1c**, **1e** und **1f** wurden NMR-spektroskopisch aufgeklärt und **1a** gegenübergestellt. Die Summenformeln wurden jeweils durch die Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt.

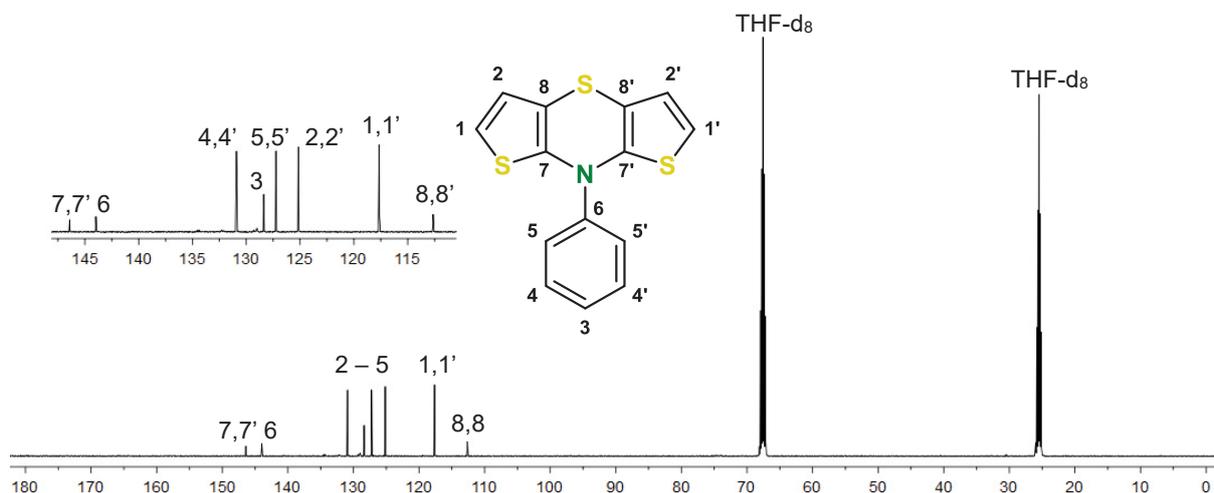
Beim Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vom *anti-anti* Isomer **1c** und vom *syn-syn* Isomer **1a** zeigt sich wegen ihrer großen strukturellen Ähnlichkeit eine ebenso hohe Ähnlichkeit der Spektren. Die Anzahl der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1c** (Abbildung 14) spricht für eine spiegelsymmetrische Dithieno[1,4]thiazin-Struktur, in der nur ein Anellierungsmodus vorliegt. Die vier Thienylprotonen 1, 1', 2 und 2' ergeben zwei Signale mit einem relativen Integral von zwei ( $\delta_{\text{H1,H1'}}$  6.93,  $\delta_{\text{H2,H2'}}$  6.59). Die Zuordnung der Thienylprotonen zu den entsprechenden Signalen erfolgte durch Inkrementrechnungen und zusätzlich durch eine quantenchemische Vorhersage der chemischen Verschiebungen. Dieses Verfahren wurde im Folgenden (wenn nicht anders vermerkt) stets für die Zuordnungen verwendet. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit der GIAO-Methode (B3LYP/6-311++G\*\*) durchgeführt.<sup>[67-71]</sup> Als zugrundeliegende Atomkoordinaten wurden die Ergebnisse der Geometrieoptimierung des Screenings der Isomere verwendet (siehe Kapitel 3.1.2). Beide Vorgehensweisen sicherten die Zuordnung durch übereinstimmende Ergebnisse ab, indem sie die Protonen 1 und 1' als tieffeldverschoben gegen die Protonen 2 und 2' auswiesen.



**Abbildung 14.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Aceton- $\text{d}_6$ , 300 MHz,  $T = 298$  K) von **1c**.

Anhand der charakteristischen Signale der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thienylprotonen, die jeweils zu Dubletts aufspalten, lässt sich außerdem auf eine *anti*- oder eine *syn*-Anellierung der Thiophene mit dem Thiazin schließen, da der Betrag der Kopplungskonstante  $J$  auf eine  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung hindeutet ( $^3J_{\text{HH}} = 5.62$  Hz). Die Verschiebung der Signale der Thienylprotonen gegenüber den

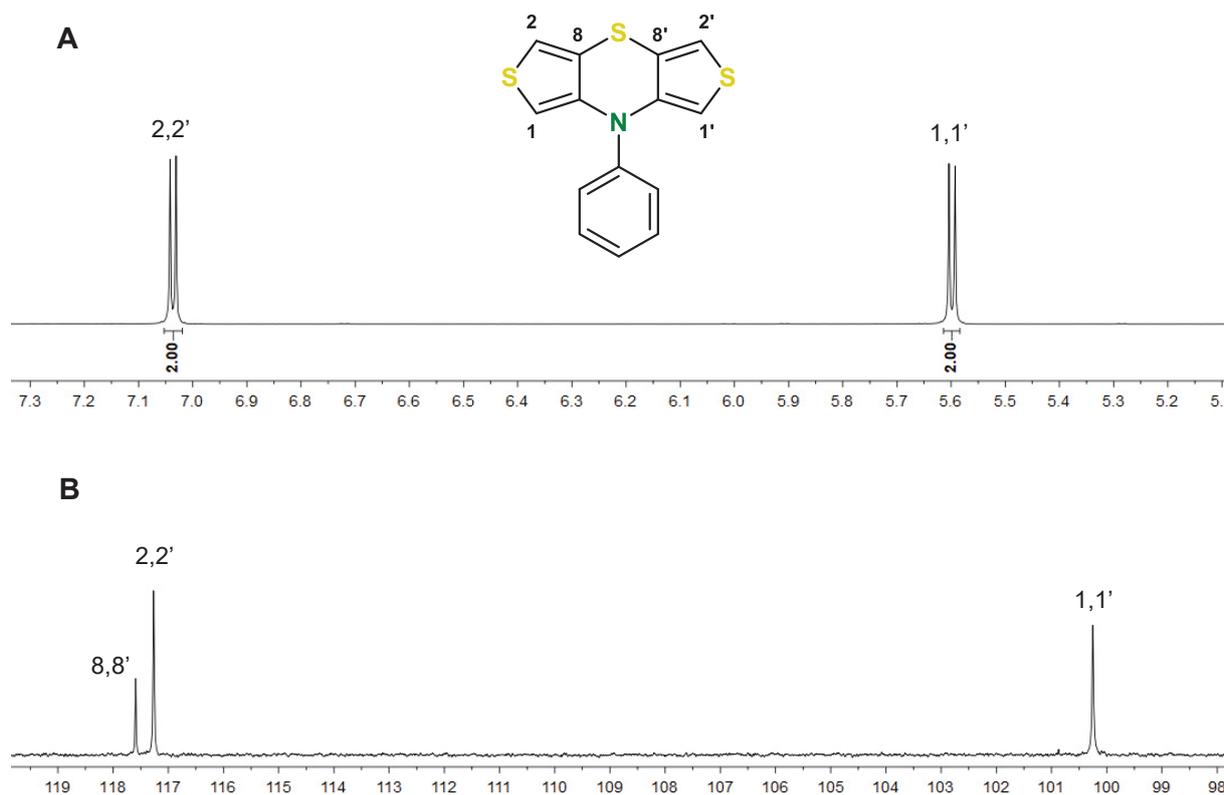
entsprechenden Signalen des *syn-syn* Isomers **1a** zu höherem (Protonen 2) bzw. tieferem Feld (Protonen 1) sind ein Hinweis darauf, dass in **1c** ein anderer Anellierungsmodus vorliegt als in **1a**. Mittels einer Kristallstrukturanalyse wurde die Konnektivität von **1a** eindeutig bestimmt,<sup>[56]</sup> womit sich folglich auch die Konnektivität von *anti-anti* **1c** definieren lässt. Die Kristallstruktur eines *tert*-butyl-substituierten Derivats von **1c** wurde außerdem von Hauer bestimmt. Anhand der nahezu identischen Signale der Thienylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann auf das Vorliegen derselben Konnektivität wie in **1c** geschlossen werden. Somit unterstützt die Kristallstruktur dieses 8-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazins die *anti-anti* Anellierung von **1c** weiterhin.<sup>[76]</sup> Die Protonen der Phenylgruppe ( $\delta$  7.31 – 7.57) sind gegenüber den an das Dithieno[1,4]thiazin-Gerüst gebundenen Protonen weiter tieffeldverschoben. Proton 3 bildet ein Multiplett ( $\delta$  7.31 – 7.34) durch die Kopplung mit den übrigen Phenylprotonen und kann aufgrund des relativen Integrals von eins eindeutig zugeordnet werden. Die Signale der Protonen 5 und 5' bzw. 4 und 4' erscheinen als zwei nur schlecht aufgelöste Multipletts mit einem relativen Gesamtintegral von vier ( $\delta$  7.54 – 7.57). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1c** (Abbildung 15) wurden die Signale der Kohlenstoffkerne zunächst mithilfe eines DEPT-135-NMR-Spektrums in quartäre Kerne und Methinkerne eingeteilt. Durch die auch bei der Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums eingesetzte Kombination aus Inkrement- und DFT-Rechnungen wurden die Kohlenstoffkerne dann genauer zugeordnet. Wegen der Spiegelsymmetrie von **1c** verringert sich auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum die Signalanzahl.



**Abbildung 15.** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (THF-*d*<sub>8</sub>, 125 MHz, *T* = 298 K) von **1c**.

Die Signale der quartären Kohlenstoffkerne 6 ( $\delta$  144.0) und 7, bzw. 7' ( $\delta$  146.4) weisen die stärkste Tieffeldverschiebung durch die direkte Nähe zum elektronegativen Thiazin-Stickstoffatom auf. Im Gegensatz dazu ist das Signal der quartären Kohlenstoffkerne 8 und 8' ( $\delta$  112.6) aufgrund des +M-Effektes des  $\beta$ -ständigen Thiazin-Stickstoffatoms (formales Enamin) am

weitesten zu hohem Feld verschoben. Das Signal der  $\alpha$ -Thiophenkohlenstoffkerne 1 und 1' ( $\delta$  117.6) ist gegenüber dem Signal der  $\beta$ -Thiophenkohlenstoffkerne 2 und 2' ( $\delta$  125.2) deutlicher hochfeldverschoben ( $\Delta\delta = 7.6$ ) als es der Fall beim *syn-syn* Isomer **1a** ist ( $\Delta\delta = 3.6$ ). Dies könnte erneut die Folge des +M-Effektes des Thiazin-Stickstoffatoms sein, der wegen der besseren Konjugation beim *anti-anti* Isomer stärker zum Tragen kommt. Die Signale der Methinkohlenstoffkerne der Phenylgruppe sind genau wie die entsprechenden Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu tieferem Feld verschoben als die Kohlenstoffkerne des Ditheno[1,4]thiazins. Bei dem Methinsignal bei  $\delta$  128.4 handelt es sich, erkennbar an der im Vergleich zu den übrigen Methinsignalen etwa halben Intensität des Signals, um Kohlenstoffkern 3. Die Kerne 5 und 5' bzw. 4 und 4' wurden den Verschiebungen  $\delta$  130.9 bzw.  $\delta$  144.0 zugeordnet. Betrachtet man nun im Vergleich zu **1c** die Struktur des *exo-exo* Dithieno[1,4]thiazins **1f** anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums, so wird die *exo*-Anellierung der Thiophene mit dem zentralen Thiazin deutlich (Abbildung 16A).

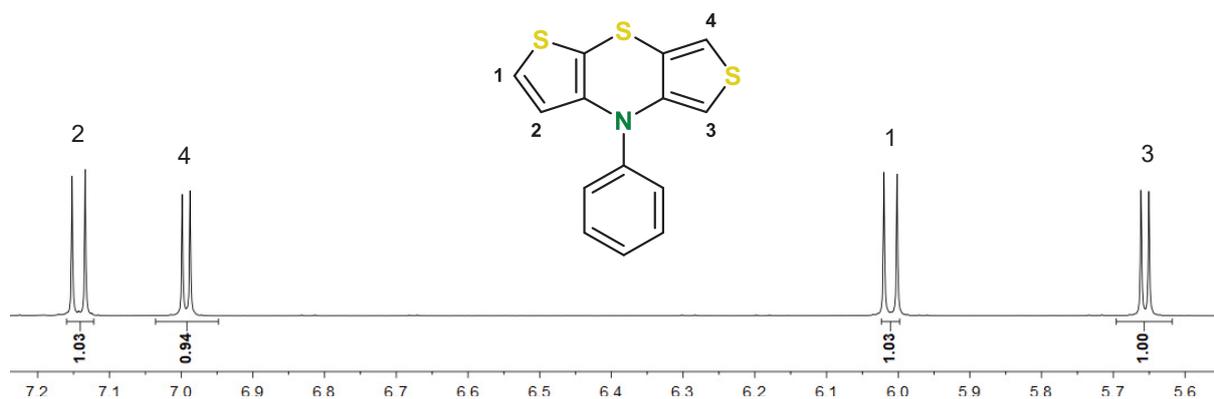


**Abbildung 16.** Ausschnitte aus dem aromatischen Bereich (A) des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (Aceton- $d_6$ , 300 MHz, 298 K) und (B) des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums (Aceton- $d_6$ , 75 MHz,  $T = 298$  K) von **1f**.

Durch die geänderte Konnektivität wird nunmehr eine  $^5J_{HH}$ -Kopplung der Thienylprotonen beobachtet ( $^5J_{HH} = 3.34$  Hz). Außerdem unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der beiden Paare von chemisch äquivalenten  $\alpha$ -Thienylprotonen 1 und 1' sowie 2 und 2' sehr deutlich ( $\Delta\delta = 1.44$ ), was mit der auffälligen Hochfeldverschiebung von 1 und 1' ( $\delta$  5.60, Integral

2) zu begründen ist. Dies könnte wieder auf einen stark abschirmenden +M-Effekt des Thiazin-Stickstoffatoms hinweisen, der jedoch keine deutliche Rolle bei den Protonen 2 und 2' ( $\delta$  7.04, Integral 2) zu spielen scheint. Dies spiegelt sich auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1f** wider (Abbildung 16B), da die Kohlenstoffkerne 1 und 1' gegenüber den Kohlenstoffkernen 2 und 2' stark zu hohem Feld verschoben sind ( $\Delta\delta = 17.0$ ).

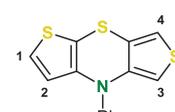
Das *syn-exo* Isomer **1e** lässt sich formal aus einer Kombination von *syn-syn* Isomer **1a** und *exo-exo* Isomer **1f** konstruieren. Anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **1e** zeigt sich, dass **1e** tatsächlich als eine Superposition von **1a** und **1f** zu betrachten ist (Abbildung 17).



**Abbildung 17.** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Aceton- $d_6$ , 300 MHz,  $T = 298$  K) von **1e**.

Sowohl die Signale der Protonen des *syn*-anellierten Thiophens (1 und 2) als auch die Signale der Protonen des *exo*-anellierten Thiophens (3 und 4) sind den entsprechenden Signalen der Isomere **1a** und **1f** in der chemischen Verschiebung und den Kopplungskonstanten sehr ähnlich (Tabelle 2). Die Zuordnung der Signale konnte daher durch einen Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erfolgen. Aus den Signalen der Dithieno[1,4]thiazin-Gerüstkohlenstoffkerne im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können analoge Schlüsse gezogen werden. In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der Thienylprotonen und der Thiophen-Methinkohlenstoffkerne der Regioisomere **1a**, **1c**, **1e** und **1f** gegenübergestellt. Beim Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von *anti-anti* **1c** mit dem bereits bekannten *syn-syn* **1a** fällt auf, dass sich die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne in der  $\beta$ -Position der Thiopheneinheiten (2 und 2') kaum unterscheiden ( $\Delta\delta = 0.7$ ), wohingegen bei den  $\alpha$ -Positionen (1 und 1') ein größerer Unterschied zu verzeichnen ist ( $\Delta\delta = 3.3$ ). Dieser größere Unterschied spricht für eine größere Ladungsdichte und somit größere Abschirmung der Kohlenstoffkerne in den  $\alpha$ -Positionen beim *anti-anti* Isomer **1c**. Der gleichsam beim *exo-exo* Isomer **1f** vermutete Delokalisierungseffekt könnte eine Erklärung hierfür sein.

**Tabelle 2.** Chemische Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren  $\delta$  der Thienylprotonen und der Thienyl-Methinkohlenstoffkerne der Regioisomere **1a**, **1c**, **1e** und **1f**.

Isomer <b>1</b>	<i>H</i>	$\delta_H$ ( $J_{HH}$ [Hz])	<i>C</i>	$\delta_C$
 <b>1a</b> <sup>a,b,c</sup>	1	7.07 (5.50)	1	120.9
	2	6.14 (5.50)	2	124.5
 <b>1c</b> <sup>d,e</sup>	1	6.93 (5.62)	1	117.6
	2	6.59 (5.62)	2	125.2
 <b>1e</b> <sup>d,f</sup>	1	7.17 (5.50)	1	119.9
	2	6.01 (5.50)	2	123.3
	3	5.66 (3.28)	3	101.5
	4	6.99 (3.28)	4	117.7
 <b>1f</b> <sup>d,g</sup>	1	5.60 (3.34)	1	100.3
	2	7.04 (3.34)	2	117.3

a)  $^1\text{H}$ -NMR: THF- $d_8$ , 300 MHz,  $T = 298$  K; b)  $^{13}\text{C}$ -NMR: THF- $d_8$ , 75 MHz,  $T = 298$  K; c)  $^1\text{H}$ -NMR in Aceton- $d_6$ , 500 MHz,  $T = 298$  K:  $\delta_{H1} = 7.23$  ( $J_{HH} = 5.50$  Hz),  $\delta_{H2} = 6.19$  ( $J_{HH} = 5.50$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR in Aceton- $d_6$ , 125 MHz,  $T = 298$  K:  $\delta_{C1} = 121.0$ ,  $\delta_{C2} = 125.0$ ;<sup>[47]</sup> d)  $^1\text{H}$ -NMR: Aceton- $d_6$ , 300 MHz,  $T = 298$  K; e)  $^{13}\text{C}$ -NMR: THF- $d_8$ , 125 MHz,  $T = 298$  K; f)  $^{13}\text{C}$ -NMR: Aceton- $d_6$ , 125 MHz,  $T = 298$  K; g)  $^{13}\text{C}$ -NMR: Aceton- $d_6$ , 75 MHz,  $T = 298$  K.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Dithieno[1,4]thiazine **1a**, **1c**, **1e** und **1f** liefert also nicht nur Informationen über die Molekülstrukturen, sondern ermöglicht auch erste Rückschlüsse auf die unterschiedliche Elektronenstruktur der Isomere zu ziehen. Diese soll im Folgenden genauer beleuchtet werden.

### 3.1.5 Elektronische Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazin Regioisomere

Bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazine **1** wurde diesen das Kongener *N*-Phenyl-Phenothiazin (**2**) gegenübergestellt. Weil die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazine bereits in Hinblick auf eine Vielzahl von Anwendungen eingehend untersucht sind,<sup>[51,63]</sup> konnte so ein Bezugspunkt für eine Beurteilung der Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine festgemacht werden. Phenothiazin **2** wurde nach einer bekannten Vorschrift hergestellt.<sup>[47]</sup> Quantenchemische Berechnungen auf DFT-Niveau wurden zusätzlich zur eingehenderen Interpretation der Messdaten herangezogen. Dabei wurde das B3LYP-Funktional mit 6-311G\* als Basissatz mithilfe des Gaussian09 Programmpakets eingesetzt.<sup>[67-71]</sup> Dostert hatte mit dieser Kombination aus Funktional und Basissatz bei der Berechnung der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten zeigen können.<sup>[47,56]</sup> Laut der DFT-Rechnungen ist bei allen Isomeren die *intra*-Konformation thermodynamisch günstiger als die *extra*-Konformation (vgl. Schema 10) und wurde daher (wenn nicht anders vermerkt) als Diskussionsgrundlage verwendet. Für eine detaillierte Diskussion der Konformationen und den Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften siehe Kapitel 3.1.5.4. Zunächst wurde der elektronische Grundzustand der Regioisomere **1c**, **1e** und **1f** mithilfe der Cyclovoltammetrie untersucht.

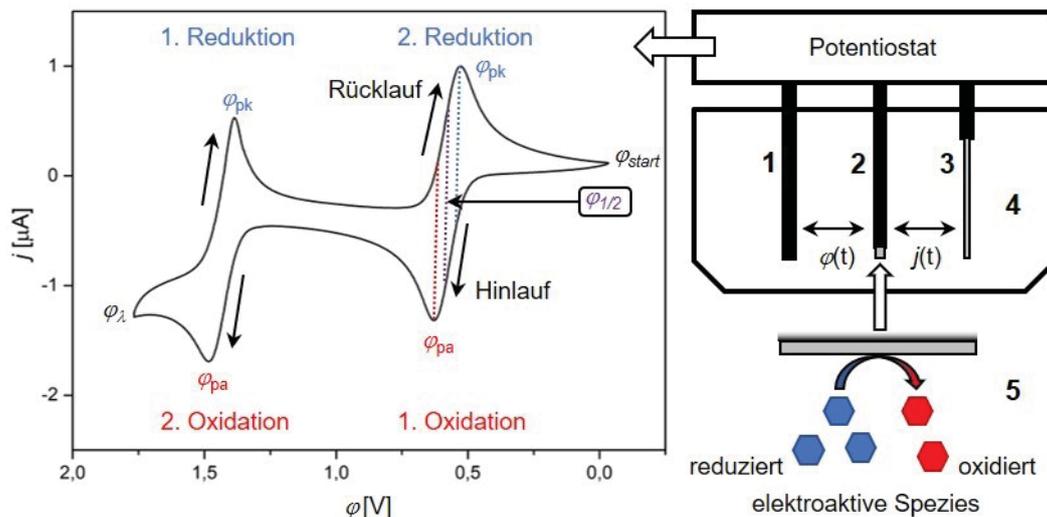
#### 3.1.5.1 Cyclovoltammetrie<sup>[77-80]</sup>

Die Cyclovoltammetrie ist ein elektrochemisches Messverfahren, mit dem ein Einblick in die Thermodynamik und die Kinetik von Redoxprozessen an Elektrodenoberflächen gewonnen werden kann. Damit wird die Charakterisierung von Redoxsystemen ermöglicht.

Das Messverfahren fußt auf der Nachverfolgung der Bildung von oxidierten und reduzierten Spezies eines Redoxsystems durch oxidative bzw. reduktive Elektrodenreaktionen. Bei diesen Elektrodenreaktionen handelt es sich um Ein- oder Mehrelektronenübertragungsreaktionen zwischen den Elektroden und dem untersuchten Redoxsystem. In der Praxis werden die Elektrodenreaktionen durch die Aufnahme von Strom-Spannungs-Messungen verfolgt. Der bei einem bestimmten Potential, also einer definierten angelegten Elektrodenspannung, gemessene Strom charakterisiert das Redoxsystem.

Die Strom-Spannungs-Messungen werden mit einer Drei-Elektrodenanordnung durchgeführt. Die drei Elektroden werden als Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode bezeichnet. An der Oberfläche der Arbeitselektrode finden die zu untersuchenden Elektrodenreaktionen des Redoxsystems statt. Da der Betrag des dabei gemessenen Stroms abhängig von der Elektrodenoberfläche ist, die dem Redoxsystem zugänglich ist, muss die Größe der Oberfläche der Arbeitselektrode genau definiert sein. Der Strom wird zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen. Dafür wird die elektrische Leitfähigkeit, also der Ladungstransport,

zwischen Arbeits- und Gegenelektrode durch ein Leitsalz erreicht. Ferner wirken sich Leitsalze auf Migrationsströme in der Elektrolytlösung aus. Die Messung wird in einem geeigneten unter den Messbedingungen elektrochemisch inerten Lösungsmittel durchgeführt, um die Diffusion des untersuchten Redoxsystems und des Leitsalzes und damit den Ladungstransport zu garantieren. Insbesondere Tetraalkylammonium-Salze wie das Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat, das in allen cyclovoltammetrischen Messungen in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde, haben sich wegen ihrer vorteilhaften hohen Zersetzungsspannungen und allgemein guten Löslichkeit in aprotischen organischen Lösungsmitteln als Standardleitsalzsysteeme etabliert. Zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode wird die Spannung gemessen. Da die Referenzelektrode nicht direkt an der Elektrodenreaktion beteiligt ist, ist ein stromloser Betrieb dieser Elektrode möglich, was die exakte Bestimmung des Potentials der Arbeitselektrode während der elektrochemischen Messung erst ermöglicht. Das Potential zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode wird während der Messung in Form einer oszillierenden Dreiecksspannung angelegt. Der Stromfluss wird als Funktion dieses zeitlich periodisch linear ansteigenden und abfallenden Potentials gemessen. In der Regel wird aber nicht der Strom als Funktion der Zeit, sondern als Funktion der Spannung aufgetragen. Daraus resultieren cyclische Strom-Spannungs-Verläufe, die Cyclovoltammogramme (Abbildung 18).



**Abbildung 18.** Rechts: Aufbau einer cyclovoltammetrischen Messzelle mit Dreielektrodenanordnung bestehend aus Potentiostat, Referenzelektrode (1), Arbeitselektrode (2) und Gegenelektrode (3). Die Elektroden tauchen in einen Elektrolyten (4) ein. Zwischen Arbeits- und Referenzelektrode wird das zeitabhängige Potential  $\varphi(t)$  bestimmt, zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wird die zeitabhängige Stromdichte  $j(t)$  gemessen. An der Oberfläche der Arbeitselektrode findet je nach Potential eine Reduktion (hier nicht dargestellt) oder Oxidation der elektroaktiven Spezies statt (5). Links: Typisches Cyclovoltammogramm für zwei aufeinanderfolgende Redoxreaktionen mit reversiblen Elektronentransfer.  $\varphi_{pk}$ : kathodisches Spitzenpotential,  $\varphi_{pa}$ : anodisches Spitzenpotential,  $\varphi_{start}$  und  $\varphi_{\lambda}$ : Umkehrpotentiale,  $\varphi_{1/2}$ : Halbstufenpotential. Hin- und Rücklauf ergeben sich aus dem durch den Potentiostaten vorgegeben Potentialvorschub. Ein Anstieg des Potentials entspricht im dargestellten Fall dem Hinlauf, ein Potentialabfall dem Rücklauf.

Für die Potentialänderung werden in der Regel Vorschubgeschwindigkeiten im Bereich von 5 bis 1000  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  gewählt. Das Potential der Arbeitselektrode bestimmt darüber, ob eine Elektrodenreaktion ablaufen kann. Erreicht das angelegte Potential einen ausreichend hohen Wert, resultiert aus der induzierten Elektrodenreaktionen ein Anstieg des Stromflusses. Da die Konzentrationen der oxidierten  $c_{\text{ox}}(0,t)$  und reduzierten Spezies  $c_{\text{red}}(0,t)$  sich dadurch an der Elektrodenoberfläche ( $x = 0$ ) verändern, bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, entlang dessen ein diffusionskontrollierter Massentransport hin zur Elektrode einsetzt. Mit dem zweiten Fickschen Gesetz lässt sich die zeitliche Entwicklung einer solchen Diffusionsschicht beschreiben (Gleichung 1).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$c_i$	Konzentration der reduzierten/oxidierten Spezies $i$
$t$	Zeit
$D_i$	Diffusionskoeffizient der reduzierten/oxidierten Spezies $i$
$x$	Schichtdicke

Sowohl der heterogene Ladungstransfer zwischen Elektrode und elektroaktiver Spezies als auch der diffusionsabhängige Massentransport in der Lösung kontrollieren den Stromfluss, was mit der Butler-Volmer-Gleichung wiedergegeben werden kann (Gleichung 2).

$$j_A(0, t) = \frac{j}{nFA} = c_{\text{ox}}(0, t) \cdot k_0 \cdot e^{-a \frac{nF}{RT}(\varphi - \varphi_0)} - c_{\text{red}}(0, t) \cdot k_0 \cdot e^{(1-a) \frac{nF}{RT}(\varphi - \varphi_0)} \quad (\text{Gleichung 2})$$

$j$	Ladungsfluss an der Phasengrenze
$n$	Anzahl übertragener Elektronen
$F$	Faraday Konstante ( $96485.332 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$A$	Elektrodenfläche
$c_{\text{ox/red}}$	Oberflächenkonzentration der reduzierten/oxidierten Spezies
$k_0$	Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts
$a$	Durchtrittsfaktor
$R$	ideale Gaskonstante ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$T$	Temperatur
$\varphi$	Potential
$\varphi_0$	Standardpotential

Dies resultiert jeweils in den charakteristischen anodischen (Oxidationen) und kathodischen Strompeaks (Reduktionen). Es können drei Grenzfälle des heterogenen Ladungstransfers unterschieden werden: Der reversible, der quasireversible und der irreversible Ladungstransfer. Ist die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers groß genug für die Ausbildung eines dynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze, so liegt Reversibilität

vor. Folglich kontrolliert die Diffusion der elektroaktiven Spezies den Stromfluss. Außerdem muss der bei der Oxidation und der Reduktion geflossene Strom betragsmäßig gleich sein, da die Ladungsmenge wegen der Reversibilität der Redoxreaktion konstant bleibt. Die Potentialdifferenz zwischen den Spitzenströmen beträgt dann  $\Delta\varphi = 59 \text{ mV}$  (Nernst-Verhalten,  $T = 25 \text{ °C}$ ) und das Halbstufenpotential  $\varphi_{1/2}$ , die standardmäßige Kenngröße reversibler Redoxprozesse, ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der anodischen und kathodischen Peakpotentiale  $\varphi_{pa}$  und  $\varphi_{pk}$  (Abbildung 18, Gleichung 3).

$$\varphi_{1/2} = \frac{\varphi_{pa} + \varphi_{pk}}{2} \quad (\text{Gleichung 3})$$

$\varphi_{1/2}$	Halbstufenpotential
$\varphi_{pa}$	anodisches Peakpotential
$\varphi_{pk}$	kathodisches Peakpotential

Veranschaulichen lässt sich die Bedeutung des Halbstufenpotentials mit der Nernst-Gleichung (Gleichung 4) am Beispiel der Oxidation.

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (\text{Gleichung 4})$$

Das Potential  $\varphi$  entspricht dem Standardpotential  $\varphi_0$ , wenn die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies gleich sind. Der maximale anodische Strom wird erreicht, sobald die Konzentration der reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche minimal und damit die Konzentration der oxidierten Spezies maximal ist. Der minimale anodische Strom bzw. der maximale kathodische Strom hingegen tritt bei der umgekehrten Konzentrationsverteilung auf. Infolge dessen liefert das Halbstufenpotential einen genäherten Wert für das Standardpotential der Elektrodenreaktion, weil das Potential in der Mitte zwischen den anodischen und kathodischen Peakpotentialen einer Gleichverteilungssituation zwischen oxidiertem und reduziertem Spezies nahekommen sollte.

Der quasireversible Elektronentransfer wird sowohl von dem heterogenen Ladungstransfer als auch von der Diffusion kontrolliert. Experimentell zeigt sich dies darin, dass sich die Potentialdifferenz zwischen den Spitzenströmen mit der Vorschubgeschwindigkeit ändert und größer als 59 mV ist. Theoretisch können durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit im Grenzfall entweder durchtritts- oder diffusionskontrollierte Elektrodenreaktionen beobachtet werden. Beim irreversiblen Elektronentransfer läuft der Ladungstransfer an der Elektrode extrem langsam ab oder es schließen sich schnelle Folgereaktionen an die elektrochemische Reaktion an. Folglich kann sich kein thermodynamisches Gleichgewicht ausbilden, sodass im Grenzfall keine Rückreaktion mehr beobachtet kann.

Unter den Elektrodenreaktionen sind nicht ausschließlich Eielektronenübertragungen möglich. Mehrelektronenübertragungen können ebenfalls auftreten, wobei drei Fälle zu unterscheiden sind. Separierte Eielektronenübergänge weisen eine hinreichende Potentialdifferenz ( $\Delta\varphi > 150$  mV) auf, weshalb sie getrennt voneinander analysiert werden. In Abbildung 18 ist ein solcher Fall dargestellt. Im Gegensatz dazu überlagern bei einer zu kleinen Potentialdifferenz ( $\Delta\varphi < 100$  mV) die Übergänge zu einem einzigen Signal, dessen Strom auf das 2.41-fache im Vergleich zu Eielektronenübergängen anwächst. In Ausnahmefällen wird der nachfolgende Elektronenübergang durch den vorhergegangenen energetisch begünstigt. Die Folgen sind eine sehr geringe Potentialdifferenz ( $\Delta\varphi = 28$  mV) und ein 2.82-fach höherer Strom.

Um die Cyclovoltammogramme möglichst genau auszuwerten, also die Halbstufenpotentiale zu bestimmen, ist die exakte Ermittlung der Peakpotentiale erforderlich. Ist das Ablesen dieser beispielsweise im Fall von überlagerten oder nur schwach ausgeprägten Signalen erschwert, kann eine mathematische Transformation die Genauigkeit erhöhen. Diese besteht aus zwei Schritten. Zuerst wird eine Semi-Integration, die Convolution (Gleichung 5), auf das Cyclovoltammogramm angewendet. Dann wird nach der Zeit differenziert, was einer Semi-Differenziation des Cyclovoltammogramms, einer Deconvolution, entspricht (Gleichung 6).<sup>[81-83]</sup>

$$\text{Convolution} \quad I(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{j(\varphi)}{\sqrt{t-\varphi}} d\varphi \quad (\text{Gleichung 5})$$

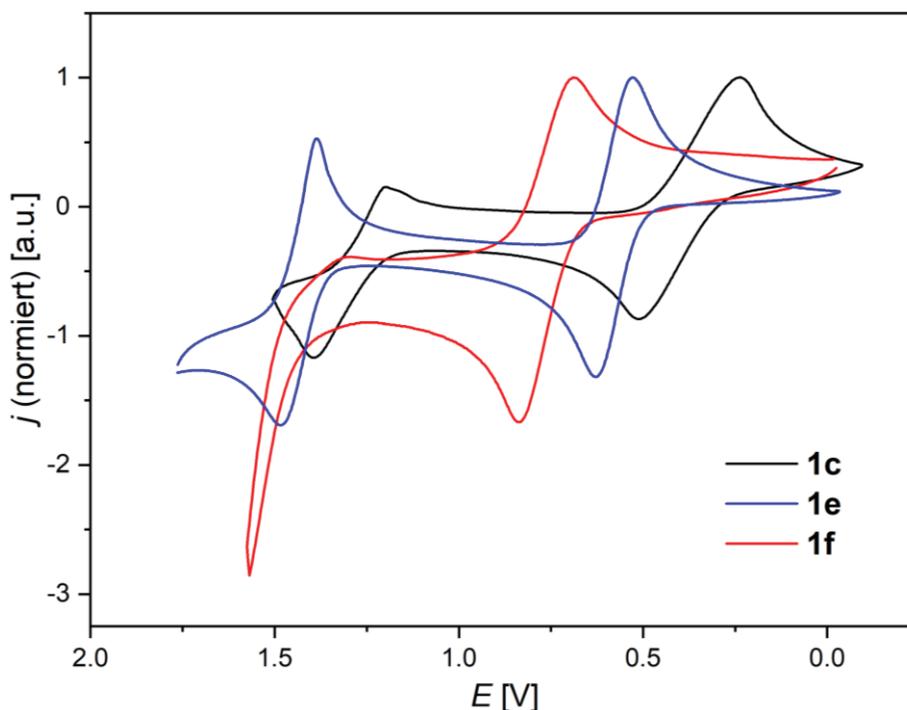
$$\text{Deconvolution} \quad \frac{\partial I(t)}{\partial t} = \frac{\partial^{1/2} j(\varphi)}{\partial^{1/2} t} \quad (\text{Gleichung 6})$$

Die Potentiale an den Maxima der Deconvolution entsprechen den Potentialen an den Wendepunkten des Cyclovoltammogramms und lassen sich in der Regel leichter ablesen. Aus diesen lässt sich analog zu den Peakpotentialen im Cyclovoltammogramm (Gleichung 3) das Halbstufenpotential berechnen. Für eine noch höhere Genauigkeit kann die Lage der Peakpotentiale der Deconvolution aus den Nulldurchgängen einer zusätzlichen Ableitung nach der Zeit bestimmt werden.

Bei allen Messungen wurde eine interne Referenzierung auf das Standardpotential des Redoxsystems Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium ( $E_0^{0/+1} = -95$  mV vs. Ag/AgCl in Dichlormethan)<sup>[56,84]</sup> vorgenommen. Dieses Standardpotential wurde festgesetzt, indem Ferrocen/Ferrocenium ( $E_0^{0/+1} = 450$  mV vs. Ag/AgCl in Dichlormethan), dessen Halbstufenpotential gemäß der Empfehlung der IUPAC festgelegt wurde, als Referenz diente.<sup>[85-86]</sup> Genaue Angaben zur Durchführung der cyclovoltametrischen Experimente können Kapitel 6.1 entnommen werden.

### 3.1.5.2 Elektrochemische Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazin Regioisomere

Die Untersuchung des elektronischen Grundzustandes der drei neuen Regioisomere **1c**, **1e** und **1f** mit der Cyclovoltammetrie zeigte eine starke Abhängigkeit des Oxidationspotentials vom Thiophen-Thiazin Anellierungsmodus (Abbildung 19).

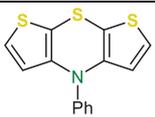
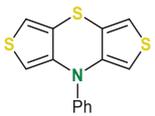
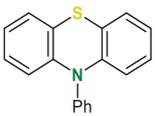


**Abbildung 19.** Cyclovoltammogramme der Dithieno[1,4]thiazine **1c**, **1e** und **1f** (Aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $0.1 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen  $[\text{Cp}^*\text{}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*\text{}_2\text{Fe}^+]$ ).

Während das *anti-anti* und das *syn-exo* Dithieno[1,4]thiazin **1c** und **1e** im vom Lösungsmittel Dichlormethan vorgegebenen Messfenster zwei Redoxprozesse zeigten, ist bei *exo-exo* Dithieno[1,4]thiazin **1f** nur ein Redoxprozess zu beobachten. Die Isomere **1c** und **1e** können analog zum Phenothiazin als zweistufige Redoxsysteme vom Weitz-Typ bezeichnet werden.<sup>[35]</sup> Es handelte sich jedoch in allen Fällen um reversible Einelektronenübergänge mit Nernstschem Verhalten. Das *anti-anti* Isomer **1c** stellte sich im Einklang mit der quantenchemischen Vorhersage (Kapitel 3.1.2, Abbildung 12) als das Isomer mit dem niedrigsten Oxidationspotential heraus (Tabelle 3). Das Oxidationspotential des bekannten *syn-syn* Isomers **1a**<sup>[47]</sup> ist etwa 20 mV anodisch gegen **1c** verschoben, weshalb **1c** einen potentiell noch stärkeren Donor darstellt. Vergleicht man die Dithieno[1,4]thiazin-Isomere **1** mit Phenothiazin **2**, so offenbart sich die Abhängigkeit der Oxidationspotentiale vom Anellierungsmodus als eine interessante Möglichkeit, auf die Elektronenstruktur der Isomere signifikant Einfluss zu nehmen. Die durch den Benzo-Thieno-Austausch gesteigerte Elektronendichte führt nicht in allen Isomeren zu der erwarteten Absenkung der Oxidationspotentiale. Überraschenderweise ist das Oxidationspotential des *exo-exo* Isomers **1f** etwa 130 mV anodisch gegen das

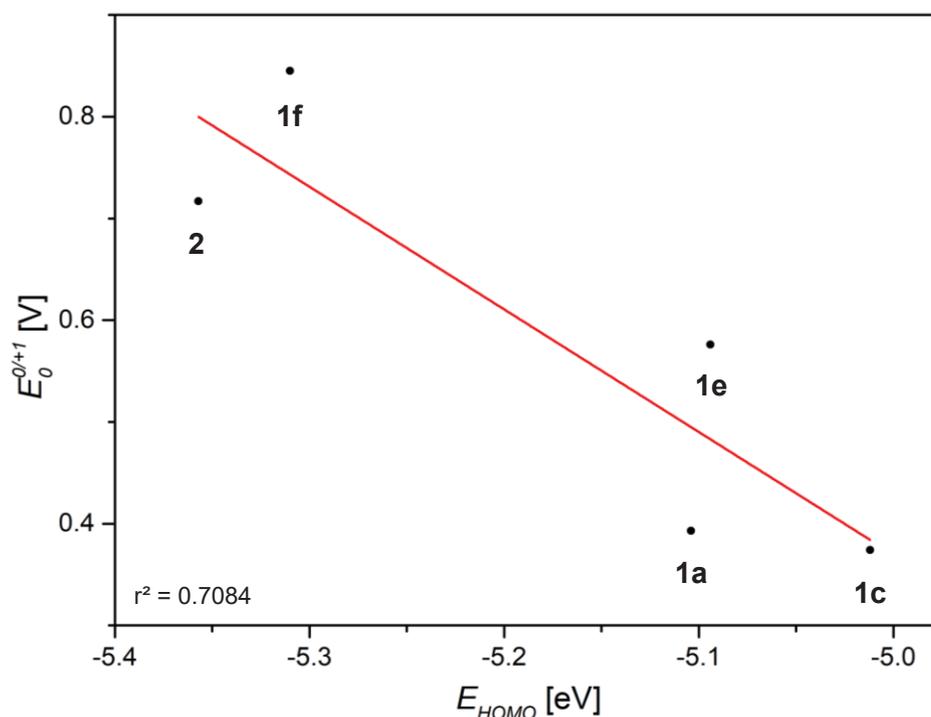
Oxidationspotential von Phenothiazin **2** verschoben. Insgesamt wird das Oxidationspotential von **2** in einem Bereich von 370 bis 850 mV von den Dithieno[1,4]thiazinen **1** umspannt. Dies betont nicht nur den breiten Potentialbereich, der ohne weitere Funktionalisierungen allein durch die Konnektivität des Dithieno[1,4]thiazins eingestellt werden kann, sondern auch eine damit verbundene gesteigerte Diversität der adressierbaren elektronischen Eigenschaften. Das Redoxpotential des *syn-exo* Isomers **1e** entspricht etwa dem Mittelwert der Redoxpotentiale von **1a** und **1f**. Bereits die NMR-spektroskopische Strukturaufklärung (Tabelle 2) deutete eine solche lineare Beziehung zwischen der Konnektivität und der Elektronenstruktur in diesem Fall an.

**Tabelle 3.** Mittels Cyclovoltammetrie ermittelte Potentiale der ersten und zweiten Oxidationen ( $E_0^{0/+1}$  und  $E_0^{+1/+2}$ ) der Regioisomere **1a**, **1c**, **1e** und **1f** und des Phenothiazins **2** sowie die Semichinonbildungskonstanten  $K_{SEM}$  und die berechneten HOMO-Energien.

Isomer <b>1</b>	$E_0^{0/+1}$ [mV] <sup>a</sup>	$E_0^{+1/+2}$ [mV] <sup>a</sup>	$E_{HOMO}$ [eV] <sup>b</sup>	$K_{SEM}$ <sup>c</sup>
 <b>1a</b> <sup>[47,56]</sup>	393	1258	-5.104	$4.58 \cdot 10^{14}$
 <b>1c</b>	374	1292	-5.012	$3.66 \cdot 10^{15}$
 <b>1e</b>	576	1427	-5.094	$2.69 \cdot 10^{14}$
 <b>1f</b>	845	-	-5.310	-
 <b>2</b> <sup>[47,56]</sup>	717	1517	-5.357	$3.63 \cdot 10^{13}$

a) Aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $0.1 \text{ M}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ ; b) B3LYP/6-311G\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; c) berechnet mit Gleichung 8 (siehe unten).

Die Potentiale der zweiten Oxidation der Isomere **1** sind gegen das Phenothiazin **2** um etwa 100 bis 250 mV kathodisch verschoben. Obwohl die HOMO-Energie häufig gut mit Redoxpotentialen korrelierbar ist,<sup>[64]</sup> lassen sich die HOMO-Energien (Tabelle 3) mit den Potentialen der ersten Oxidation nur schlecht korrelieren ( $r^2 = 0.7084$ , Abbildung 20).



**Abbildung 20.** Schwache lineare Korrelation der HOMO-Energien der Dithieno[1,4]thiazine **1** und des Phenothiazins **2** (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) mit den Potentialen der ersten Oxidation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $T = 298$  K, 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>],  $v = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen [Cp\*<sub>2</sub>Fe]/[Cp\*<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup>).

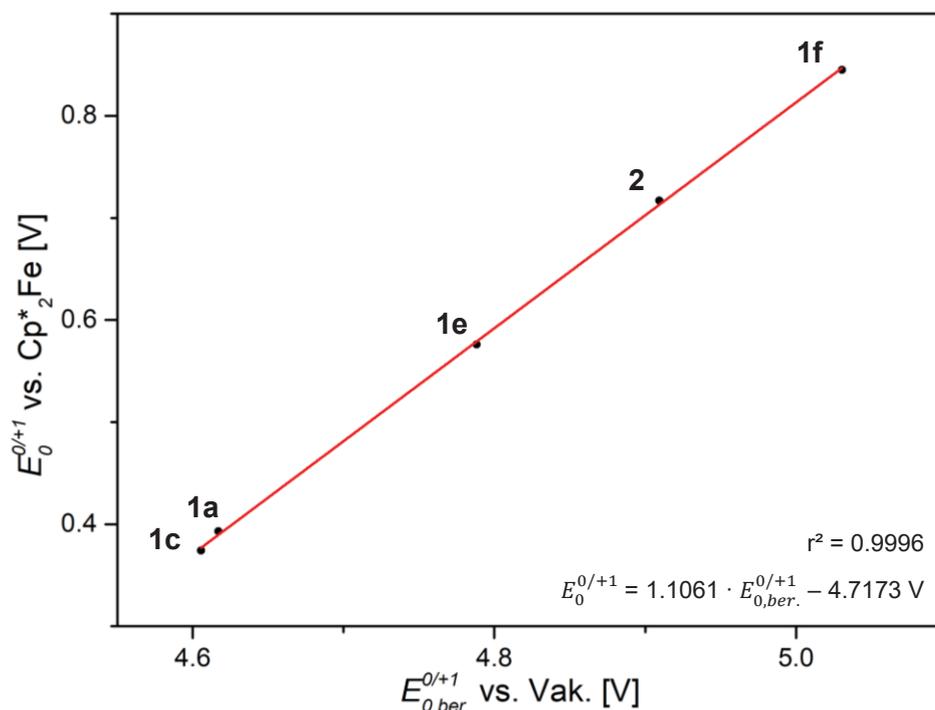
Da HOMO-Energien jedoch eher mit dem Ionisationspotential korrelieren und die Redoxpotentiale neben dem Ionisationspotential auch von der Stabilisierung der gebildeten oxidierten Spezies abhängen, schien eine deutlich unterschiedliche Stabilisierung der durch die Oxidation gebildeten Radikalkationen vorzuliegen. Die quantenchemische Berechnung der Redoxpotentiale (uB3LYP/6-311G\*) der Isomere **1** und des Phenothiazins **2**, die sowohl das Ionisationspotential als auch die Stabilisierung der Radikalkationen berücksichtigt, konnte diese Vermutung stützen. Die berechneten und experimentellen Oxidationspotentiale zeigen eine nahezu perfekte lineare Korrelation ( $r^2 = 0.9996$ ) mit einer Steigung nahe eins (Abbildung 21). Zur Berechnung der Oxidationspotentiale wurde auf ein etabliertes Verfahren zurückgegriffen (Gleichung 7), das auf der Berechnung der freien Reaktionsenthalpie der Oxidation basiert.<sup>[87]</sup> Im Sinne eines Born-Haber Kreisprozesses kann die freie Reaktionsenthalpie der Oxidation aus den freien Enthalpien der oxidierten und der reduzierten Spezies berechnet werden. Im Anhang (Kapitel 5.1, Tabelle 36) sind die berechneten Oxidationspotentiale und alle freien Enthalpien aufgelistet.

$$E_{0,ber.}^{0/+1} = \frac{\Delta G_{redox}(solv)}{-F} = \frac{\Delta G_{redox}(Gas) + \Delta G_{solv}(ox) - \Delta G_{solv}(red)}{-F} \quad (\text{Gleichung 7})$$

$E_{0,ber.}^{0/+1}$  Quantenchemisch berechnetes erstes Oxidationspotential

$\Delta G_{redox}$  Freie Reaktionsenthalpie der Oxidation in Lösung (solv) bzw. der Gasphase (Gas)

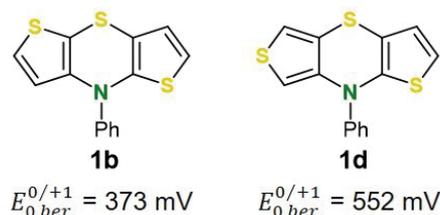
$\Delta G_{solv}$  Freie Solvatationsenthalpie der oxidierten (ox) bzw. reduzierten Spezies (red)



**Abbildung 21.** Lineare Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Redoxpotentialen  $E_0^{0/+1}$  (Aufgenommen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $0,1 \text{ M}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ ) und den berechneten Redoxpotentialen  $E_{0,ber.}^{0/+1}$  (uB3LYP/6-311G\*, SMD  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) der Isomere **1** und des Phenothiazins **2**. Die berechneten Redoxpotentialen wurden nicht referenziert und sind deshalb gegen das Vakuum angegeben.

Starke Solvatationseffekte konnten darüber hinaus als Grund für die schwache Korrelation der experimentell bestimmten Oxidationspotentiale mit den HOMO-Energien (Abbildung 20) ausgeschlossen werden, weil die lineare Korrelation der gemessenen und für die Gasphase berechneten Oxidationspotentiale nur geringfügig schwächer ist ( $r^2 = 0,9944$ ). Mithilfe der aufgestellten Korrelation konnten außerdem die Oxidationspotentiale der nicht synthetisierten *syn-anti* und *anti-exo* Isomere **1b** und **1d** vorhergesagt werden (Abbildung 22). Tatsächlich erwies sich **1b**, wie anhand der berechneten HOMO-Energien vorhergesagt, auch in diesem Fall als das Isomer mit dem vermutlich niedrigsten Oxidationspotential. Die Potentialdifferenz zum *anti-anti* Isomer **1c** beträgt dieser Vorhersage nach jedoch nur etwa 1 mV. In Anbetracht der wahrscheinlich sehr aufwändigen Synthese (siehe Kapitel 5.2), erschien **1b** ein für die Praxis weniger bedeutendes Donorsystem darzustellen. Das *anti-exo* Isomer **1d** reiht sich wie

erwartet analog zum *syn-exo* Isomer **1e** entsprechend der Anellierung in die Abfolge der Oxidationspotentiale der Isomere ein.



**Abbildung 22.** Vorhergesagte Redoxpotentiale  $E_{0,ber.}^{0/+1}$  der Isomere **1b** und **1d**.

Eine eingehende Untersuchung der Stabilität der Radikalkationen wurde zur Erklärung der Abhängigkeit der Redoxpotentiale von der Wahl des Isomers durchgeführt. Je stabiler ein Radikalkation ist, das durch Monooxidation gebildet wird, desto ungünstiger und bei entsprechend erhöhtem Potential sollte die Zweitoxidation stattfinden. Andererseits sollte das Potential der Monooxidation mit steigender Stabilität des Radikalkations sinken. Folglich kann die Stabilität von Radikalkationen anhand der Komproportionierung der neutralen Spezies und des Dikations zum Radikalkation beurteilt werden (Schema 17).<sup>[35]</sup>



**Schema 17.** Komproportionierung einer redoxaktiven Spezies A.

Die Gleichgewichtskonstante dieser Komproportionierung, die Semichinonbildungskonstante  $K_{SEM}$ , kann aus den Potentialen der ersten und zweiten Oxidation abgeleitet werden (Gleichung 8), da ihre Potentialdifferenz mit der freien Reaktionsenthalpie der Komproportionsreaktion  $\Delta\Delta G_{SEM}$  korreliert (Gleichung 9).

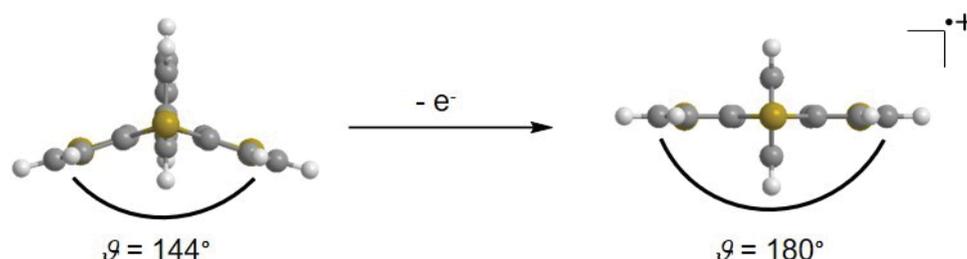
$$K_{SEM} = 10^{(E_0^{+1/+2} - E_0^{0/+1}) \cdot \frac{F}{2.303RT}} \quad (\text{Gleichung 8})$$

$$\Delta\Delta G_{SEM} = -2.303RT \cdot \log(K_{SEM}) = -F (E_0^{+1/+2} - E_0^{0/+1}) \quad (\text{Gleichung 9})$$

Je größer  $K_{SEM}$  ist, desto mehr liegt das Gleichgewicht der Komproportionierung zum Radikalkation hin verschoben. Anhand der aus den cyclovoltammetrischen Daten abgeleiteten Werte für  $K_{SEM}$  wird nun deutlich, dass die relativen Stabilitäten der Radikalkationen der Isomere sich tatsächlich stark unterscheiden und ebenfalls vom Anellierungsmodus abhängen (Tabelle 3). Phenothiazine weisen sich im Vergleich zu anderen Redoxsystemen bereits durch äußerst stabile Radikalkationen aus.<sup>[35]</sup> Die Stabilisierung der Radikalkationen der Isomere **1a**, **1c** und **1e** übersteigt die Stabilisierung des Radikalkations von Phenothiazin **2** mindestens um

das zehnfache. Die *exo*-Anellierung scheint sich dennoch im Vergleich zur *syn*-Anellierung weniger positiv auf die Radikalstabilität auszuwirken, da der  $K_{SEM}$ -Wert des *syn-exo* Isomers **1e** etwas kleiner als beim *syn-syn* Isomer **1a** ist. Bemerkenswert ist aber, dass die Stabilisierung des *anti-anti*-Radikalkations **1c<sup>+</sup>** die Stabilisierung des *syn-syn* Radikalkations **1a<sup>+</sup>** noch einmal um das zehnfache übersteigt. Somit beträgt die Radikalstabilität von **1c<sup>+</sup>** das 100-fache in Relation zum Phenothiazin-Radikalkation **2<sup>+</sup>**.

Zur Erklärung der auffällig unterschiedlichen relativen Radikalstabilitäten wurden die Radikalkationen und Dikationen mithilfe von quantenchemischen Rechnungen genauer untersucht. Die geometrieoptimierten Minimumstrukturen aller Radikalkationen (uB3LYP/6-311G\*) sind entlang der *S,N*-Achse im Gegensatz zu den Neutralverbindungen nicht gefaltet (Abbildung 23, Tabelle 4).



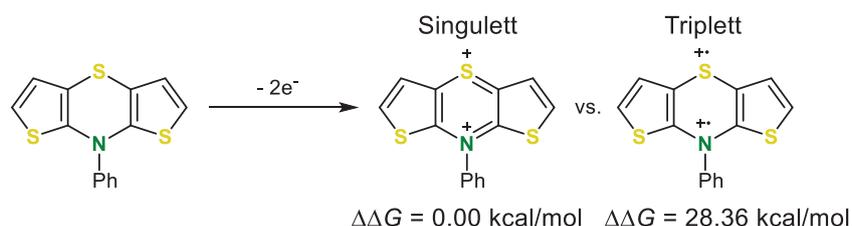
**Abbildung 23.** Optimierte Grundzustandsgeometrien (uB3LYP/6-311G\*) und daraus abgeleitete *S,N*-Faltwinkel  $\vartheta$  der Dithieno[1,4]thiazine und deren Radikalkationen am Beispiel des *anti-anti* Isomers **1c**.

**Tabelle 4.** Aus Geometrieoptimierungen (uB3LYP/6-311G\*) abgeleitete *S,N*-Faltwinkel des neutralen Grundzustandes  $\vartheta(S_0)$  und der Radikalkationen  $\vartheta(D_0)$  der Isomere **1** und von Phenothiazin **2**.

Verbindung	$\vartheta(S_0)$ [°]	$\vartheta(D_0)$ [°]
<b>1a</b>	144	180
<b>1c</b>	144	180
<b>1e</b>	155	180
<b>1f</b>	158	180
<b>2</b>	148	180

Eine derartige Planarisierung durch Oxidation ist in Übereinstimmung mit den Berechnungen und Messungen am *syn-syn* Isomer,<sup>[60]</sup> an Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen<sup>[59]</sup> und am Phenothiazin.<sup>[61]</sup> Außerdem wurde die gefaltete Struktur der *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazin-Isomere mittels Kristallstrukturanalysen, die von den DFT-Rechnungen gut wiedergegeben werden, belegt.<sup>[76]</sup> Der Grund für die Faltung dieser 1,4-Thiazine liegt in der sehr ungünstigen Hückel-Antiaromatizität eines planaren Dithieno[1,4]thiazins mit 16 cyclisch konjugierten  $\pi$ -Elektronen. Durch die Oxidation verringert sich die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen auf 15 und das

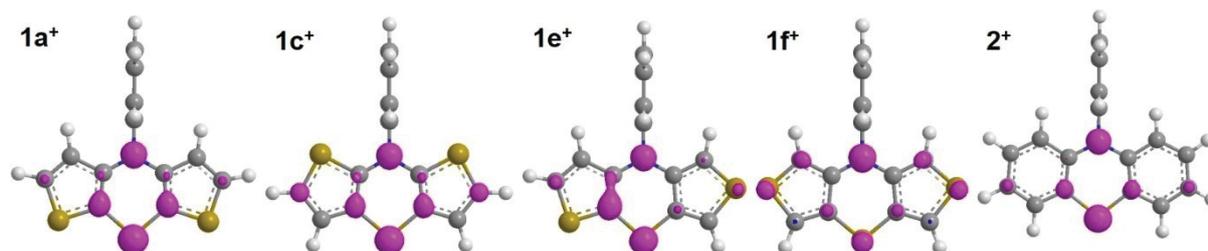
gebildete Radikalkation weist keine antiaromatische Elektronenkonfiguration mehr auf. Die Planarisierung erfolgt nun, weil aus dem so erreichten größeren Orbitalüberlapp zwischen dem Thiophen- und dem Thiazin- $\pi$ -System eine erhöhte Resonanzstabilisierung des Radikalkations resultieren kann. Im Dikation, das durch die Zweitoxidation gebildet wird, liegt dann ein vollständig aromatischer Tricyclus mit 14  $\pi$ -Elektronen vor, der am *syn-syn* Isomer bereits als Singulettzustand charakterisiert werden konnte.<sup>[60]</sup> Der berechnete Energieunterschied zwischen dem Dikation von **1c** im Singulett- und im diradikalischen Triplettzustand ( $\Delta\Delta G = 28.36$  kcal/mol, uB3LYP/6-311G\*) spricht für eine analoge Situation (Schema 18) und könnte auf eine ähnliche Stabilisierung der *syn-syn* und *anti-anti* Dikationen **1a**<sup>2+</sup> und **1c**<sup>2+</sup> hinweisen.



**Schema 18.** Oxidation von **1c** zum Dikation und quantenchemisch berechnete Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und dem diradikalischen Triplettzustand des Dikations (uB3LYP/6-311G\*).

Beim *exo-exo* Isomer **1f** ist hingegen der berechnete Energieunterschied zwischen dem Dikation im Singulett- und im Triplettzustand deutlich kleiner ( $\Delta\Delta G = 2.78$  kcal/mol, uB3LYP/6-311G\*), was für einen weniger ungünstigen diradikalischen Dikation spricht. Dies deutet auf eine stark abweichende elektronische Struktur induziert durch die *exo*-Anellierung im Vergleich zur *syn*- oder der *anti*-Anellierung hin.

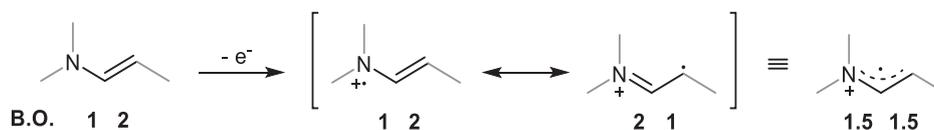
Solche Unterschiede zeigten sich auch bei der Untersuchung der Elektronenstruktur der Radikalkationen. Schneewis konnte die Delokalisierung des Radikals in *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen und in Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen anhand von ESR-Spektroskopie nachweisen.<sup>[59-60]</sup> Der Vergleich der Delokalisierung der Radikalkationen aller Regioisomere sollte Aufschluss über deren relative Stabilisierung geben, die von den  $K_{SEM}$ -Werten angedeutet wurde. Die berechnete Spindichteverteilung der Isomere (uB3LYP/6-311G\*) veranschaulicht die Delokalisierung des ungepaarten Elektronenspins (Abbildung 24).



**Abbildung 24.** Spindichteverteilung der Radikalkationen **1a**<sup>+</sup>, **1c**<sup>+</sup>, **1e**<sup>+</sup> und **1f**<sup>+</sup> und des Phenothiazin-Radikalkations **2**<sup>+</sup> (uB3LYP/6-311G\*, Isodichtewert bei 0.008).

Die Größe der Koeffizienten korreliert mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektronenspins. Die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist demzufolge bei allen Isomeren auf den Thiazin-Schwefel- und Stickstoffatomen vorhanden. Außerdem deutet sich bei allen Isomeren eine Delokalisierung über das Thiazin an. Bei *syn-syn* **1a**<sup>+</sup> zeigt sich die aus den ESR-Messungen erwartete Delokalisierung vom Thiazin auf die Thiophene an der Spindichte an den beiden Thiophen- $\alpha$ -Kohlenstoffatomen. Bei *anti-anti* **1c**<sup>+</sup> liegt eine sehr ähnliche Spindichteverteilung vor. Allerdings ist die Spindichte an den beiden Thiophen- $\alpha$ -Kohlenstoffatomen größer als bei **1a**<sup>+</sup>, was für eine stärkere Delokalisierung des Radikals und eine dementsprechend größere Stabilisierung des Radikalkations spricht. Dies stimmt mit den experimentellen Befunden ( $K_{SEM}$ ) überein. Auch die geringere Radikalkationenstabilität von **1e**<sup>+</sup> gegenüber **1a**<sup>+</sup> wird qualitativ durch die Spindichteverteilung wiedergegeben, da die *exo*-Anellierung von Thiophen und Thiazin in **1e**<sup>+</sup> die Delokalisierung zu stören scheint. Deutlich wird diese Störung daran, dass auf dem *exo*-anellierten Thiophen eine kleinere Spindichte als auf dem *syn*-anellierten Thiophen lokalisiert ist. Vom *exo-exo* Radikalkation **1f**<sup>+</sup> konnte wegen der unter den Messbedingungen nicht detektierten Zweitoxidation kein  $K_{SEM}$ -Wert bestimmt werden. Eine Aussage über die Radikalstabilität allein auf Basis der Spindichteverteilung im Vergleich zu den anderen Isomeren ist schwierig. Da das Redoxpotential von **1f** entgegen der Hierarchie der HOMO-Energien stark anodisch gegen Phenothiazin **2** verschoben ist (Tabelle 3), kann davon ausgegangen werden, dass **1f**<sup>+</sup> das am wenigsten stabilisierte Radikalkation darstellt. Die Spindichteverteilung spricht aber ebenfalls für eine Delokalisierung auf die Thiophene. Auf den zum Thiazin-Stickstoffatom benachbarten quartären Thiophen- $\alpha$ -Kohlenstoffatomen ist eine deutlich höhere Spindichte als auf den zum Thiazin-Schwefelatom benachbarten quartären Thiophen- $\alpha$ -Kohlenstoffatomen lokalisiert. Zusätzlich wurde die Spindichteverteilung vom Phenothiazin-Radikalkation **2**<sup>+</sup> berechnet, um einen weiteren Bezugspunkt zur Beurteilung der Stärke der Resonanzstabilisierung zu erhalten. Die Spindichteverteilung von **2**<sup>+</sup> gleicht denen von **1a**<sup>+</sup> und **1c**<sup>+</sup>. Analog zur Delokalisierung in die Thiophene ist eine Delokalisierung in die Benzole zu erkennen, welche schwächer als bei **1c**<sup>+</sup> und etwas stärker als bei **1a**<sup>+</sup> ausgeprägt ist. Daraus lässt sich schließen, dass je nach Konnektivität von Thiophen und Thiazin die Resonanzstabilisierung der Radikalkationen im Vergleich zum Phenothiazin erhöht (*anti*-Anellierung) oder verringert werden kann (*syn*-Anellierung). Die aus den Spindichteverteilungen gezogenen Schlüsse über die Stabilisierung der Radikalkationen konnten anhand der berechneten Bindungsordnungen zusätzlich untermauert werden. Dafür wurden die Bindungsordnungen im Dithieno[1,4]thiazin-Grundgerüst der Neutralverbindung und des Radikalkations jeweils verglichen. Eine Änderung der Bindungsordnung zeigt eine Änderung der bindenden Wechselwirkungen an, woraus Aussagen über die Resonanzstabilisierung getroffen werden können. Veranschaulicht werden kann dies im Sinne von mesomeren Grenzstrukturen. Nimmt die Resonanzstabilisierung zu,

sollten sich die Bindungsordnungen in einem konjugierten  $\pi$ -System angleichen (Schema 19). Je größer die Änderungen der Bindungsordnungen in den Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomeren durch die Oxidation sind, desto stärker sollte also die relative Resonanzstabilisierung sein.



**Schema 19.** Beispiel für die Änderung der Bindungsordnungen (B.O.) in einem konjugierten  $\pi$ -System durch Oxidation. Die Bindungsordnungen sind zur Veranschaulichung idealisiert dargestellt für den Fall einer maximalen Resonanzstabilisierung des Radikalkations und einer vernachlässigten Resonanz des Enamins.

Die berechneten Bindungsordnungen der Isomere **1a**, **1c** und **1f** sowie der korrespondierenden Radikalkationen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Für eine bessere Übersicht wurden die Ergebnisse in eine graphische Darstellung übersetzt. In Anbetracht der durchschnittlichen relativen Änderungen der Bindungsordnungen bei der Oxidation wurde eine Änderung mit einem Betrag größer als fünf Prozent als stark und eine Änderung mit einem Betrag kleiner als fünf Prozent entsprechend als schwach bewertet (Abbildung 25).



**Abbildung 25.** Relative Änderung der Wiberg-Bindungsordnungen bei der Oxidation von **1a**, **1c** und **1f** zu den Radikalkationen **1a<sup>+</sup>**, **1c<sup>+</sup>** und **1f<sup>+</sup>** im Dithieno[1,4]thiazin-Grundgerüst (uB3LYP/6-311G\*).

Die qualitativen Aussagen der Spindichteverteilungen über die Delokalisierung lassen sich grundsätzlich anhand der Bindungsordnungen bestätigen. An dieser Stelle sollen daher lediglich diejenigen Aspekte hervorgehoben werden, die sich darüber hinaus abzeichnen. Dabei handelt es sich um die relative Stärke der Delokalisierung. Die Delokalisierung fokussiert sich im *anti-anti* Radikalkation **1c<sup>+</sup>** und im *syn-syn* Radikalkation **1a<sup>+</sup>** hauptsächlich auf den Thiazinring, wie die Thiazin-CS- und CN-Bindungsordnungen wiedergeben. Die größere Änderung der Bindungsordnungen spricht bei **1c<sup>+</sup>** für eine stärkere Delokalisierung im Thiazinring als bei **1a<sup>+</sup>**. Im Gegensatz dazu konzentriert sich die Delokalisierung beim *exo-exo* Radikalkation **1f<sup>+</sup>** formal hauptsächlich auf das (2,2'-Dithio)divinylamin-System, sollte sich aber, wenn auch schwächer ausgeprägt, in derselben Größenordnung wie bei **1a<sup>+</sup>** und **1c<sup>+</sup>** bewegen. Durch die *exo*-Anellierung kann also die Elektronenstruktur stark verändert werden.

**Tabelle 5.** Relative Änderung der Wiberg-Bindungsordnungen bei der Oxidation der Neutralverbindungen **1a**, **1c** und **1f** ( $S_0$ ) zu den Radikalkationen **1a<sup>+</sup>**, **1c<sup>+</sup>** und **1f<sup>+</sup>** ( $D_0$ ) im Dithieno[1,4]thiazin-Grundgerüst (uB3LYP/6-311G\*). Die Bindungsordnungen wurden mithilfe des Programms Multiwfn aus den Daten der Geometrieoptimierungen extrahiert.<sup>[88]</sup>

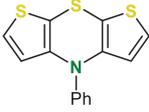
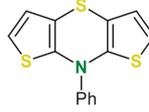
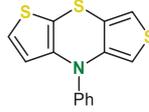
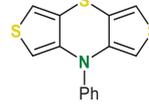
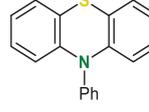
		1	2	3	4	5	6	7
<b>1a</b>	$D_0$	1.22	1.29	1.40	1.25	1.72	1.33	1.31
	$S_0$	1.14	1.19	1.55	1.26	1.71	1.34	1.28
	$\Delta(D_0 - S_0)$ [%]	7.02	8.40	-9.68	-0.79	0.58	-0.75	2.34
<b>1c</b>	$D_0$	1.26	1.26	1.40	1.29	1.32	1.70	1.30
	$S_0$	1.17	1.16	1.56	1.27	1.31	1.73	1.28
	$\Delta(D_0 - S_0)$ [%]	7.69	8.62	-10.26	1.57	0.76	-1.73	1.56
<b>1f</b>	$D_0$	1.24	1.25	1.16	1.48	1.43	1.34	1.64
	$S_0$	1.16	1.19	1.20	1.61	1.31	1.34	1.66
	$\Delta(D_0 - S_0)$ [%]	6.90	5.04	-3.33	-8.07	9.16	0.00	-1.20

### 3.1.5.3 Photophysikalische Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere

Die photophysikalischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere wurden mittels UV/vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie in Dichlormethan untersucht (Tabelle 6). Eine Übersicht zum theoretischen Hintergrund der eingesetzten Spektroskopien ist in Kapitel 3.2.7.1 aufgeführt.

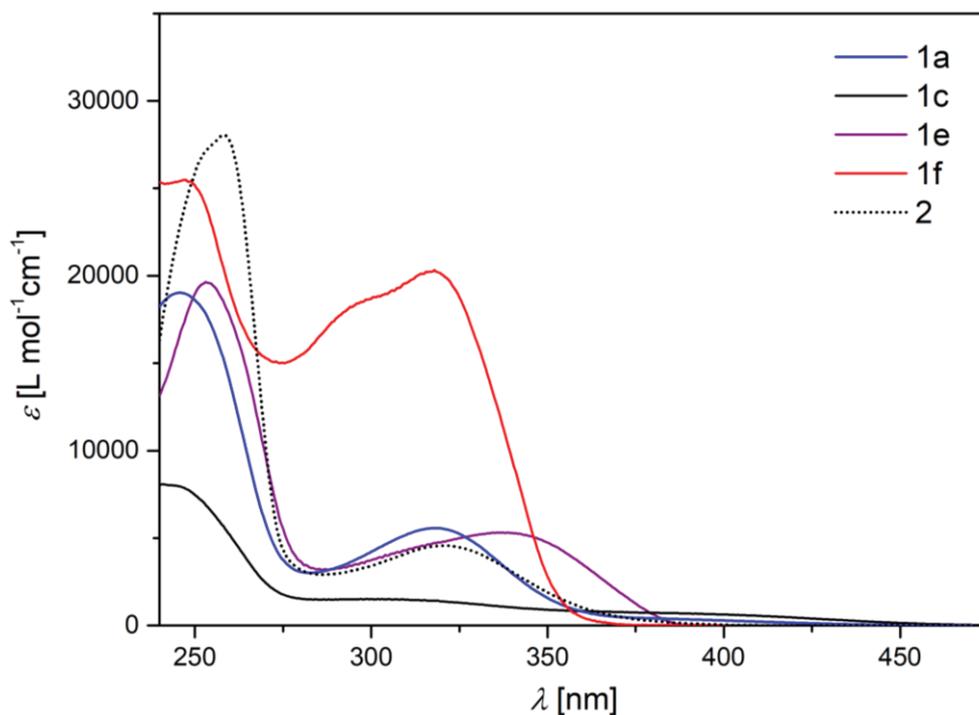
Beim Vergleich der UV/vis-Spektren des *syn-syn* Isomers **1a** und des *anti-anti* Isomers **1c** fällt eine große Übereinstimmung auf. Beide zeigen eine schwache Absorptionsbande um etwa 385 nm, die jeweils die gelbe Farbe erklärt, und eine intensivere Bande um etwa 300 nm. Die intensivste Absorptionsbande liegt jeweils bei etwa 240 nm. Damit ähneln sie der UV/vis-Absorption des Phenothiazins **2** sehr stark, bei dem jedoch keine schwache Bande im Wellenlängenbereich von 380 nm detektiert werden kann.

**Tabelle 6.** Photophysikalische Daten der Isomere **1a**,<sup>[47]</sup> **1c**, **1e** und **1f** sowie von Phenothiazin **2**.<sup>[47]</sup>

	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm] ( $\epsilon$ [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]) <sup>a</sup>	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm] <sup>b</sup>	$E_{0-0}$ [eV] <sup>c</sup>	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>d</sup>
 <b>1a</b> <sup>e</sup>	385 (380) 319 (5650) 248 (19400)	438	2.95	3140
 <b>1c</b>	386 (730) 300 (1540) 242 (8250)	516	2.69	6940
 <b>1e</b>	336 (5310) 253 (18930)	405	4.40	5070
 <b>1f</b>	317 (20160) 301 (18700) 247 (25480)	374	3.61	4810
 <b>2</b> <sup>e</sup>	323 (4550) 258 (84000)	447	3.14	8590

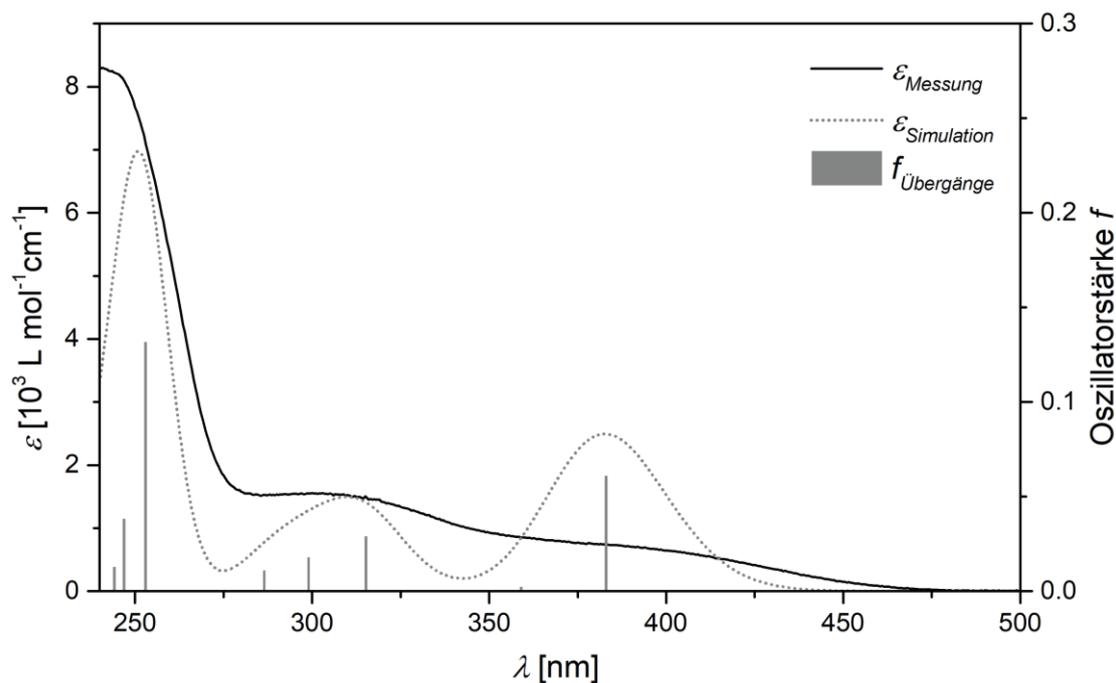
a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K; b) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-6}$  M,  $T = 298$  K; c)  $E_{0-0}$  wurde aus dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionsspektren bestimmt; d)  $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max, \text{abs}} - 1/\lambda_{\max, \text{em}}$ ; e) Die Absorption wurde der Literatur<sup>[47]</sup> entnommen.

Auch bei den Isomeren **1e** und **1f** können vergleichbare Absorptionsbanden nicht detektiert werden. Es finden sich nur die intensiveren Banden um etwa 300 und 240 nm (Abbildung 26).

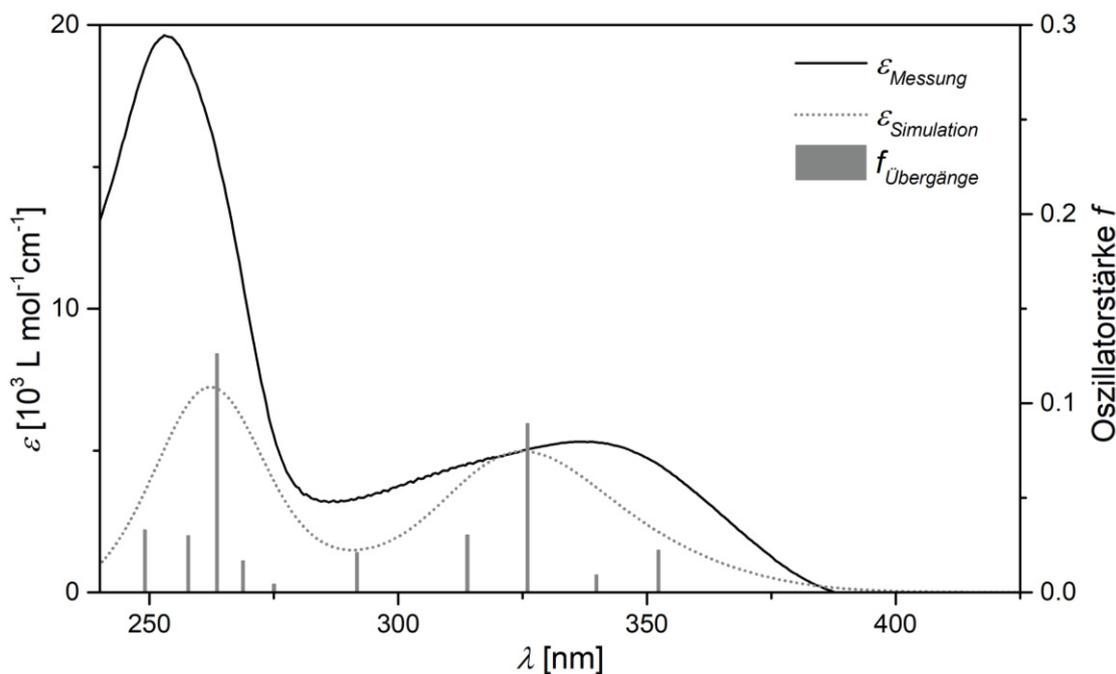


**Abbildung 26.** UV/vis-Absorptionsspektren der Dithieno[1,4]thiazine **1a**, **1c**, **1e**, **1f** und von Phenothiazin **2** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).

Für ein tiefergehendes theoretisches Verständnis des Absorptionsverhaltens der Isomere **1** wurden quantenchemische Rechnungen auf TD-DFT-Niveau durchgeführt.<sup>[67,89-91]</sup> Dafür kam die identische Kombination aus Funktional und Basissatz wie für die Optimierung der Grundzustandsgeometrien zum Einsatz (B3LYP/6-311G\*), mit der eine gute Balance zwischen erforderlicher Rechenleistung und Genauigkeit erzielt werden konnte. Die simulierten UV/vis-Spektren stehen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren (Tabelle 7). Bei den längstwelligsten Absorptionsbanden der Isomere **1a** und **1c** (Abbildung 27) dominieren laut der TD-DFT-Berechnungen HOMO-LUMO-Übergänge. Solche HOMO-LUMO-Übergänge treten auch in den simulierten UV/vis-Spektren der Isomere **1e** (Abbildung 28) und **1f** sowie bei Phenothiazin **2** auf. Dass sie experimentell nicht detektiert werden konnten, lässt sich vermutlich mit ihrer geringen Intensität begründen. Die entsprechende Oszillatorstärke  $f$  von **2** ist mit 0.0020 nur halb so groß wie bei **1a**, bei dem experimentell bereits ein sehr kleiner Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  von nur  $380 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bestimmt wurde. Folglich ist bei **2** eine Überlagerung von der vorhergesagten schwachen Absorptionsbande um etwa 346 nm mit der intensiveren kürzerwelligeren Absorptionsbande um 323 nm wahrscheinlich. Ähnliche Überlagerungen sind auch bei **1e** und **1f** wahrscheinlich.



**Abbildung 27.** Vergleich des simulierten (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und gemessenen (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K) UV/vis-Spektrums von **1c**.



**Abbildung 28.** Vergleich des simulierten (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und gemessenen (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K) UV/vis-Spektrums von **1e**. Es deutet sich eine Überlagerung der längstwelligeren Absorptionsbande an.

Vergleicht man also die berechneten längstwelligeren Absorptionsbanden der Isomere **1**, so zeigt sich ähnlich wie bei den elektrochemischen Eigenschaften (siehe Kapitel 3.1.5.2), dass auch die photophysikalischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine **1** die des Phenothiazins

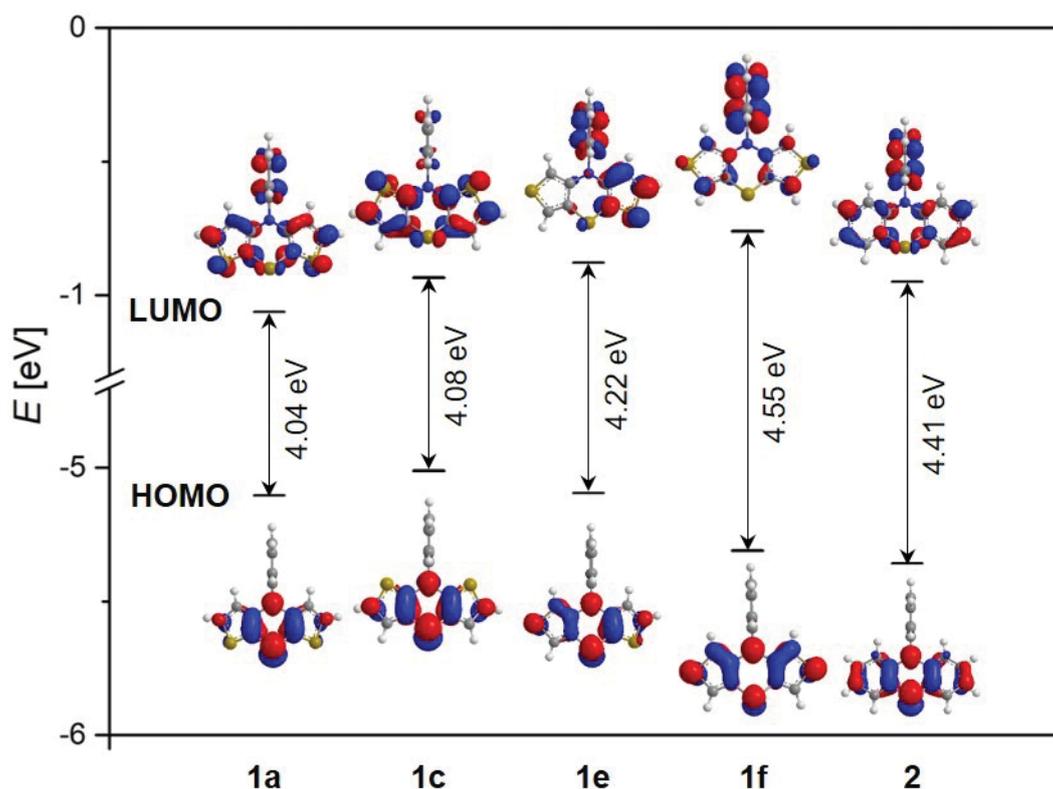
**2** umspannen. Einerseits sind die längstwelligen Absorptionsbanden von **1a** und **1c** eindeutig bathochrom gegen die längstwellige Absorptionsbande von **2** verschoben. Andererseits ist die längstwellige Absorptionsbande von **1f** (sowohl berechnet als auch experimentell) hypsochrom gegenüber der längstwelligen Absorptionsbande von **2** verschoben. Das *syn-exo* Isomer **1e** reiht sich in Bezug auf die berechneten längstwelligen Absorptionsbanden wieder zwischen **1f** und **1a** ein. Der Mittelwert der Übergangsenergien der berechneten längstwelligen Absorptionsbanden von **1a** und **1f** entspricht einer Wellenlänge von 356 nm. Daher scheint sich **1e** neben den elektrochemischen ebenfalls in Bezug auf die photophysikalischen Eigenschaften zum Teil als Superposition von **1a** und **1f** beschreiben zu lassen.

**Tabelle 7.** Simulierte UV/vis-Absorption der Dithieno[1,4]thiazin-Isomere **1a**, **1c**, **1e** und **1f** sowie von Phenothiazin **2** (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

	$\lambda_{\max, \text{exp}}^a$ [nm] ( $\epsilon$ [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ])	$\lambda_{\max, \text{ber}}$ [nm]	Oszillatorstärke $f$	Dominanteste Übergänge
<b>1a</b>	385 (380)	395	0.0044	HOMO → LUMO (96 %)
	319 (5650)	324	0.0771	HOMO → LUMO+2 (97 %)
	248 (19400)	254	0.1784	HOMO-1 → LUMO (77 %)
<b>1c</b>	386 (730)	383	0.0609	HOMO → LUMO (96 %)
	300 (1540)	315	0.0209	HOMO → LUMO+3 (90 %)
		299	0.0180	HOMO → LUMO+4 (95 %)
	242 (8250)	253	0.1317	HOMO-1 → LUMO (87 %)
<b>1e</b>	- <sup>b</sup>	352	0.0225	HOMO → LUMO (83 %)
	336 (5310)	326	0.0893	HOMO → LUMO+2 (76 %)
	253 (18930)	264	0.1263	HOMO-1 → LUMO (79 %)
<b>1f</b>	- <sup>b</sup>	328	0.0125	HOMO → LUMO (72 %)
	317 (20160)	316	0.0537	HOMO → LUMO+1 (71 %)
	301 (18700)	300	0.0170	HOMO → LUMO+2 (98 %)
		294	0.2299	HOMO → LUMO+3 (90 %)
	247 (25480)	240	0.0650	HOMO-1 → LUMO+5 (92 %)
<b>2</b>	- <sup>b</sup>	346	0.0020	HOMO → LUMO (95 %)
	323 (4550)	306	0.0340	HOMO → LUMO+3 (87 %)
		305	0.0280	HOMO → LUMO+2 (95 %)
		288	0.0650	HOMO → LUMO+4 (90 %)
	258 (84000)	255	0.4817	HOMO-1 → LUMO (78 %)

a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c = 10<sup>-5</sup> M, T = 293 K; b) Wahrscheinlich aufgrund von Überlagerung nicht beobachtet.

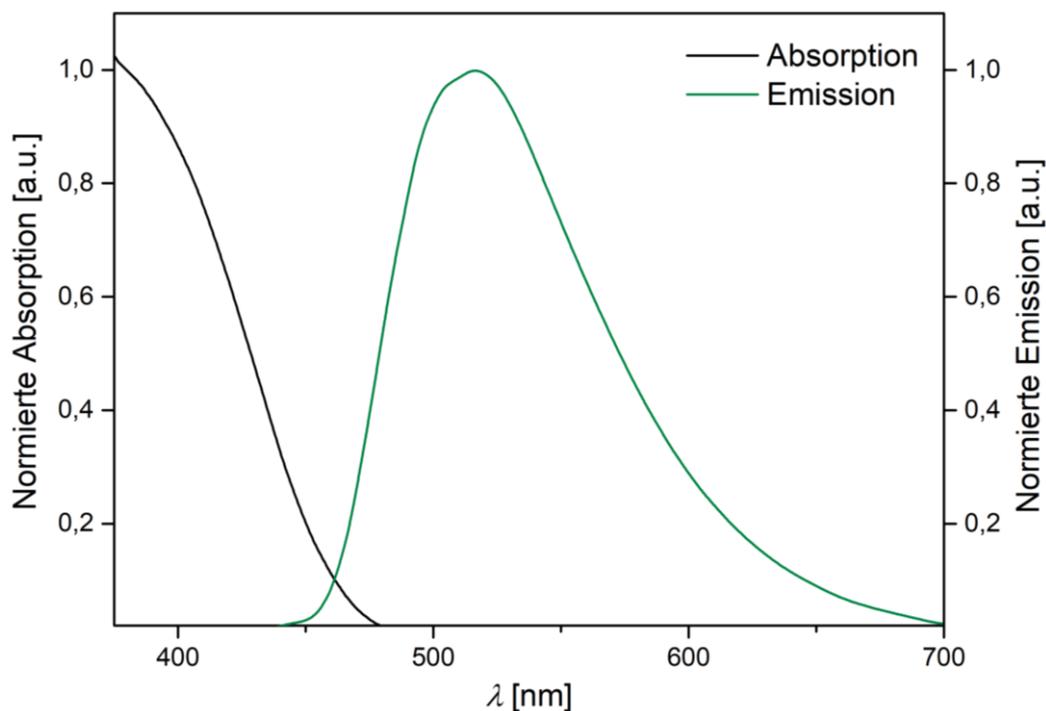
Insgesamt fällt auf, dass die HOMO-LUMO-Übergänge nur sehr schwach sind, was durch die berechneten geringen Oszillatorstärken wiedergegeben wird ( $f \leq 0.0609$ ). Die HOMO und LUMO (Abbildung 29) deuten auf einen schwachen Charge-Transfer-Charakter des HOMO-LUMO-Übergangs hin, da die Koeffizientendichte im HOMO jeweils hauptsächlich auf dem Dithieno[1,4]thiazin lokalisiert ist und sich im LUMO auch bis auf den Phenylsubstituenten ausdehnt. Dieser Charge-Transfer-Charakter scheint bei **1a** stärker ausgeprägt zu sein als bei **1c**. Damit lässt sich im Rahmen von Fermis Goldener Regel<sup>[92]</sup> der gegenüber **1a** nahezu doppelt so große Extinktionskoeffizient der längstwelligsten Absorptionsbande von **1c** verstehen, denn das HOMO-LUMO-Überlappungsintegral ist dadurch bei **1c** größer. Bei den übrigen intensiveren Übergängen aller Isomere **1** handelt es sich den Koeffizientendichten der beteiligten Orbitale zufolge eher um  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge mit größeren Überlappungsintegralen. Die Sonderstellung des *exo-exo* Isomers **1f** wird an dieser Stelle erneut dadurch deutlich, dass dessen UV/vis-Absorption im Vergleich zu den übrigen Isomeren deutlich hyperchrom verschoben ist (Abbildung 26), was erneut auf eine stark unterschiedliche Elektronenstruktur hinweist.



**Abbildung 29.** Kohn-Sham Grenzorbitale (HOMO und LUMO) und Grenzorbitalenergien der Isomere **1a**, **1c**, **1e** und **1f** sowie des Phenothiazins **2** (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

So wie auch bei den Redoxpotentialen zeigt sich also eine Abhängigkeit der UV/vis-Absorption vom Thiophen-Thiazin Anellierungsmodus.

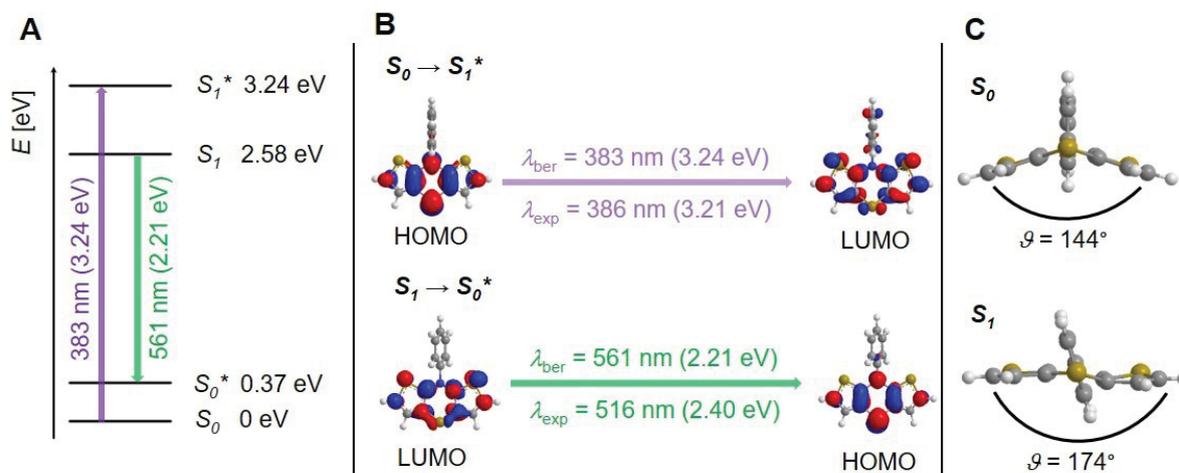
Alle untersuchten Isomere (**1a**, **1c**, **1e** und **1f**) sowie Phenothiazin **2** fluoreszieren schwach (gelöst in Dichlormethan) in einem Wellenlängenbereich von etwa 370 – 520 nm (Tabelle 6). Das *anti-anti* Isomer **1c** fluoresziert zum Beispiel grünlich bei der am weitesten bathochrom verschobenen Emissionswellenlänge  $\lambda_{max,em}$  von etwa 520 nm (Abbildung 30).



**Abbildung 30.** Fluoreszenz der Dithieno[1,4]thiazine am Beispiel vom *anti-anti* Isomer **1c**: Normiertes UV/vis-Absorptions- und Emissionsspektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-6}$  M,  $T = 298$  K,  $\lambda_{exc} = 386$  nm).

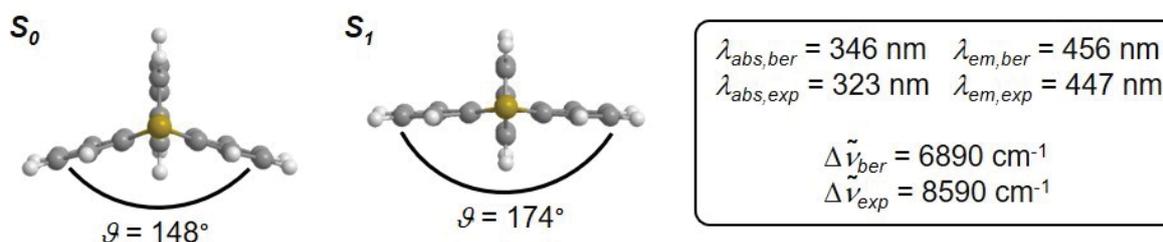
Für **1c** wurde zur Veranschaulichung die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  in Dichlormethan ( $T = 298$  K) mit der Relativmethode<sup>[93]</sup> bestimmt. Als Standard wurde Coumarin 153 in Ethanol ( $\Phi_F = 0.38$ )<sup>[94]</sup> eingesetzt. Die so bestimmte Fluoreszenzquantenausbeute von  $\Phi_F = 0.03$  liegt in der Größenordnung von vergleichbaren Phenothiazinen (z.B. 10-(4-(Hexyloxy)phenyl)-10*H*-phenothiazin).<sup>[62]</sup> Auch die Geometrie des ersten angeregten Zustandes ( $S_1$ ) von **1c** ähnelt der von Phenothiazinen. So ist die  $S_1$ -Geometrie laut TD-DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311G\*) planarisiert, was dem photophysikalischen Verhalten von Phenothiazinen entspricht.<sup>[95]</sup> Für die planarisierte  $S_1$ -Geometrie spricht nicht nur das notwendige quantenmechanische Kriterium für eine Minimumstruktur (ausschließlich positive Schwingungsfrequenzen), sondern auch dass ausgehend von dieser  $S_1$ -Geometrie die experimentell beobachtete Fluoreszenz in etwa berechnet werden konnte. Außerdem konnte die experimentell ermittelte Energiedifferenz zwischen den schwingungsrelaxierten  $S_0$ - und  $S_1$ -Zuständen ( $E_{0-0}$ ) gut reproduziert werden ( $E_{0-0,exp} = 2.69$  eV,  $E_{0-0,ber} = 2.59$  eV). Somit konnte ein Jabłoński-Diagramm für **1c** quantenchemisch berechnet werden, das im Einklang mit den spektroskopischen Experimenten ist. Insbesondere die relativ große Stokes-Verschiebung von  $\Delta\tilde{\nu} = 6940$   $\text{cm}^{-1}$  (Tabelle 6) wird vom

Jabloński-Diagramm wiedergegeben und kann auf die Geometrieänderungen zwischen  $S_0$  und  $S_1$  zurückgeführt werden (Abbildung 31).



**Abbildung 31.** (A) Berechnetes Jablonski-Diagramm von **1c**; (B) am  $S_0$ - $S_1^*$ -Übergang (Absorption) und am  $S_1$ - $S_0^*$ -Übergang (Fluoreszenz aus dem  $S_1$ -Zustand) beteiligte Kohn-Sham Grenzorbitale; (C) optimierte Geometrien von  $S_0$  und  $S_1$  mit dem  $S,N$ -Faltwinkel  $g$  (B3LYP/6-311G\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Da sich die berechneten  $S_0$ - $S,N$ -Faltwinkel von Phenothiazin **2** und Dithieno[1,4]thiazin **1c** nur wenig unterscheiden, liegt eine ähnliche Stokes-Verschiebung bei den beiden Kongeneren nahe, wenn die Stokes-Verschiebung jeweils hauptsächlich von Geometrieänderungen bestimmt wird. Weil die Koeffizientendichten der HOMO und LUMO keine starke Ladungsverschiebung zwischen  $S_0$  und  $S_1$  andeuten, wurden Solvenseffekte in erster Näherung ausgeschlossen. Es entspricht also nicht der Erwartung, dass die Stokes-Verschiebung von **2** deutlich größer als von **1c** ist ( $\Delta\Delta\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Berechnung der  $S_1$ -Geometrie von **2** offenbarte, dass diese wie erwartet planarisiert ist (Abbildung 32).



**Abbildung 32.** Optimierte Geometrien von  $S_0$  und  $S_1$  mit dem  $S,N$ -Faltwinkel  $g$  von Phenothiazin **2** (B3LYP/6-311G\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

So wie bei **1c** kann auch bei **2** mithilfe der berechneten  $S_1$ -Geometrie die experimentell beobachtete Fluoreszenz reproduziert werden. Außerdem liegt die quantenchemisch berechnete Stokes-Verschiebung von **2** in der Größenordnung der experimentellen Stokes-

Verschiebung von **1c**, was wieder der Erwartung entspricht. Dies spricht ebenfalls dafür, dass die längstwellige Absorptionsbande von **2** überlagert ist, die experimentell ermittelte Stokes-Verschiebung sich nicht nur auf den  $S_1$ -Zustand bezieht und deshalb überschätzt wird. Dies gilt auch bei den Isomeren **1e** und **1f**, bei denen wahrscheinlich aus demselben Grund zu große Stokes-Verschiebungen anhand der Absorptionsexperimente erhalten werden. Die experimentellen Stokes-Verschiebungen geben die berechneten Falzwinkel der Isomere **1e** und **1f** (Tabelle 4) aber trotzdem qualitativ wieder, denn im Einklang mit der schwächeren Faltung sind die Stokes-Verschiebungen kleiner. Zudem ist entsprechend der Faltung die Stokes-Verschiebung von **1e** größer als von **1f**. Allerdings stellt die Stokes-Verschiebung von **1a** eine Ausnahme dar. Trotz des gleichen Falzwinkels wie bei **1c** ist die Stokes Verschiebung von **1a** noch kleiner als bei dem am wenigsten gefalteten Isomer **1f**. Weil die längstwellige Absorptionsbande aber experimentell bestimmt werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der beobachteten Lumineszenz von **1a** um eine Fluoreszenz aus dem  $S_2$ -Zustand handeln könnte. Darüber sollten weitere TD-DFT-Rechnungen Aufschluss geben. Diese scheiterten jedoch an der Optimierung der Minimumstrukturen des  $S_1$  und des  $S_2$ . Bei allen Versuchen wurden nur Übergangszustände erhalten. Dostert machte dafür in früheren Studien eine konische Durchschneidung von  $S_0$  und  $S_1$  verantwortlich.<sup>[56]</sup> Bei der Optimierung der  $S_1$ -Geometrie von **1c** zeigte sich, dass die Potentialhyperfläche des  $S_1$  äußerst flach ist. Es konnte ein Übergangszustand im  $S_1$  gefunden werden, der nur 0.008 eV über der  $S_1$ -Minimumstruktur liegt. Daher wurden die angeregten Übergangszustände von **1a** unter der Annahme ähnlich flacher Potentialhyperflächen zur Abschätzung der Energien der Emission aus dem  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustand herangezogen. Tatsächlich entspricht die so abgeschätzte  $S_0$ - $S_2$ -Energiedifferenz dem experimentellen Wert von  $E_{0-0}$  sehr gut ( $E_{0-0}(S_0-S_2) \approx 2.89$  eV,  $E_{0-0}(S_0-S_1) \approx 2.52$  eV,  $E_{0-0}(\text{exp}) = 2.95$  eV). Darüber hinaus liegt die abgeschätzte  $S_0$ - $S_1$ -Energiedifferenz von **1a** in der Größenordnung von **1c**. Hinzu kommt die äußerst schwache Fluoreszenzintensität, die bei **1a** beobachtet wurde. Es handelt sich also sehr wahrscheinlich um eine  $S_2$ -Fluoreszenz. Daraus lässt sich schlussendlich folgern, dass alle Isomere planarisierte  $S_1$ -Geometrien haben sollten.

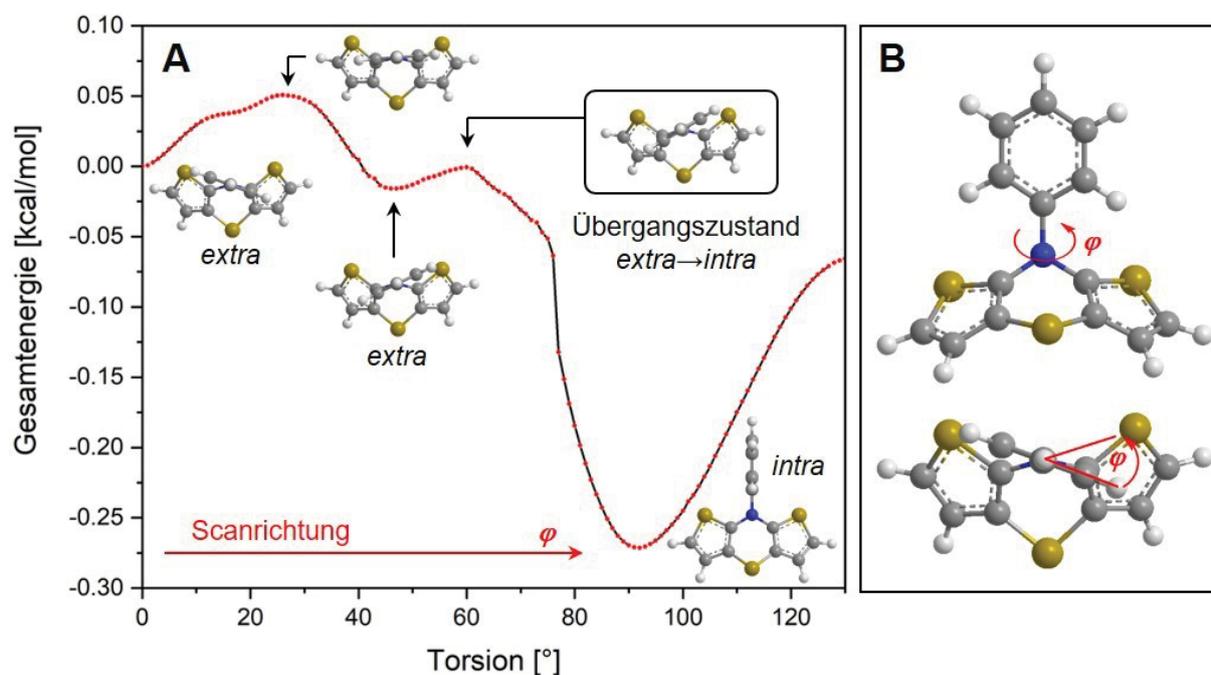
### 3.1.5.4 Untersuchung der Grundzustandsgeometrien der Dithieno[1,4]thiazine: Konformation und Faltung

Bei Betrachtung des Faltwinkels zeigt sich die starke Korrelation zwischen der Elektronenstruktur und der Molekülgeometrie der Dithieno[1,4]thiazine (Tabelle 4). Schneeweis verdeutlichte mit DFT-Rechnungen den signifikanten Einfluss der Konformation insbesondere auf die HOMO-Energien von *N*-Aryl-Dithieno[1,4]thiazinen.<sup>[59]</sup> Für eine exakte Beschreibung der Elektronenstruktur der Isomere der Dithieno[1,4]thiazine ist eine Konformationsanalyse also unerlässlich.

Bei allen Isomeren ist laut der durchgeführten DFT-Berechnungen (B3LYP/6-311G\*) die *intra*-Konformation (*N*-Substituent steht quasi-äquatorial) bevorzugt gegenüber der *extra*-Konformation (*N*-Substituent steht quasi-axial). Aus der Differenz der freien Enthalpien der Konformere  $\Delta G_{extra \rightarrow intra}$  wurden die theoretischen Gleichgewichtskonstanten  $K_{extra \rightarrow intra}$  für eine Umwandlung des *extra*- in das *intra*-Konformer bei 298 K berechnet (Gleichung 10).

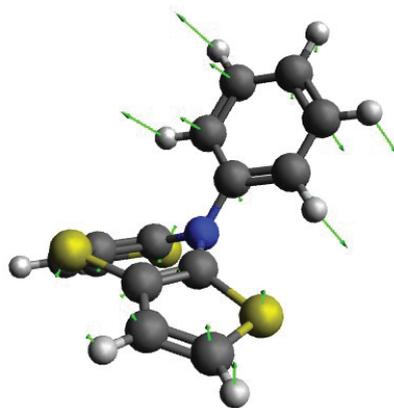
$$\Delta G = -RT \ln (K) \quad \text{(Gleichung 10)}$$

Auffällig ist, dass die *intra*-Konformation bei den *exo*-anellierten Isomeren **1e** und **1f** viel deutlicher als beim *syn-syn* Isomer **1a** oder beim *anti-anti* Isomer **1c** gegenüber der *extra*-Konformation bevorzugt ist. Die Gleichgewichtskonstanten verdeutlichen, dass im Falle einer kinetisch erlaubten Gleichgewichtseinstellung bei **1a** und **1c** mit einem Auftreten beider Konformere in Lösung zu rechnen ist, was beim Phenothiazin bereits anhand der Dipolmomente beobachtet werden konnte. Es handelte sich dabei jedoch um 2-substituierte Phenothiazine.<sup>[96]</sup> Bei **1c** liegt das theoretische Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen von *intra*- zur *extra*-Konformation bei etwa 15:1, bei **1a** sogar bei etwa 6:1. Da die HOMO-Energien der Konformere sich signifikant unterscheiden (um 0.2 – 0.6 eV), was gleichsam auf unterschiedliche elektronische Eigenschaften hinweist, wurden die Energiebarrieren für die Umwandlung der Konformere berechnet (Tabelle 8). Dadurch sollte zunächst untersucht werden, ob bei Raumtemperatur ( $T = 298 \text{ K}$ ) die thermische Aktivierung für die Überwindung der Barrieren ausreicht, wodurch die Gleichgewichtseinstellung gegeben wäre. Bei der Berechnung der Barrieren wurde analog zum Verfahren von Schneeweis vorgegangen,<sup>[59]</sup> das von der Umwandlung der Konformere des 10*H*-Phenothiazins inspiriert war. Sowohl ein Übergangszustand mit planarisiertem 1,4-Thiazin (Ringinversion) als auch ein Übergangszustand mit trigonal planarem Thiazin-Stickstoff (*N*-Inversion) werden diskutiert.<sup>[97]</sup> Die Geometrie des Übergangszustandes der *N*-Inversion wurde mithilfe eines relaxierten Potentials scans angenähert. Dabei wurde die Änderung der Gesamtenergie bei der Torsion des Phenylsubstituenten in Schritten von  $1^\circ$  ausgehend von der *extra*-Konformation nachverfolgt. In Abbildung 33 ist der Potentials scan von **1c** beispielhaft dargestellt.



**Abbildung 33.** (A) Relaxierter Potentialscan der *N*-Inversion des *anti-anti* Isomers **1c** (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und (B) Veranschaulichung der Drehung des Phenylsubstituenten um den Torsionswinkel  $\varphi$ .

Im Gegensatz zu den *extra*-Konformationen des *syn-syn* Isomers **1a** und des Phenothiazins **2** ist der Phenylsubstituent in *extra-1c* nicht um etwa  $90^\circ$  gegen die *S,N*-Achse verdrillt. Dadurch wird eine *C*<sub>1</sub>-Symmetrie erzeugt und es sind zwei enantiomere *extra*-Konformationen von **1c** möglich, welche sich im Potentialscan wiederfinden lassen. Das erste Energiemaximum bei einem Torsionswinkel von etwa  $27^\circ$  korrespondiert mit dem Übergangszustand zwischen diesen beiden *extra*-Konformationen. Erst das zweite Maximum des Scans bei einem Torsionswinkel von etwa  $60^\circ$  stellt den Übergangszustand der *N*-Inversion näherungsweise dar, da im weiteren Verlauf des Scans schließlich die *intra*-Konformation erreicht wird. Für eine genauere Berechnung der Inversionsbarriere wurde die aus dem Scan abgeschätzte Geometrie des Übergangszustandes gezielt optimiert und das Vorhandensein eines Übergangszustandes bestätigt (eine negative Schwingungsfrequenz). Außerdem deuten die Schwingungsmoden der Molekülschwingung mit der negativen Schwingungsfrequenz den Übergang von der *extra*- zur *intra*-Konformation an (Abbildung 34).



**Abbildung 34.** Molekülschwingung mit der negativen Schwingungsfrequenz des *extra-intra* Übergangszustandes von **1c** via *N*-Inversion.

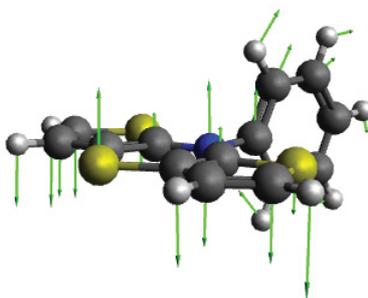
Schließlich ergibt sich eine Inversionsbarriere von  $\Delta G^\ddagger_{intra \rightarrow extra} = 2.640$  kcal/mol bzw. von  $\Delta G^\ddagger_{extra \rightarrow intra} = 1.096$  kcal/mol für die *N*-Inversion, was für eine sehr schnelle Umwandlung der Konformere bei Raumtemperatur spricht. Mithilfe der Eyring-Gleichung (Gleichung 11)<sup>[98]</sup> wurde die entsprechende Geschwindigkeitskonstante  $k$  berechnet.

$$k = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (\text{Gleichung 11})$$

$\Delta G^\ddagger$	Freie Aktivierungsenthalpie des Übergangszustandes
$R$	ideale Gaskonstante ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$T$	Temperatur
$N_A$	Avogadro-Konstante ( $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$h$	Plancksches Wirkungsquantum ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )

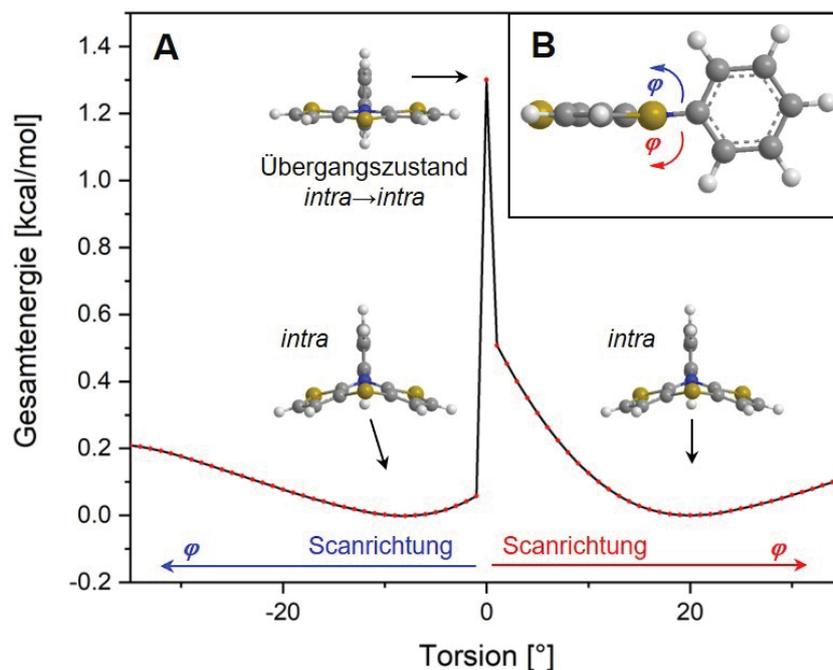
Mit  $T = 298 \text{ K}$  ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 7.19 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Die Geschwindigkeitskonstante für die Ringinversion von Cyclohexan liegt zum Vergleich nur bei etwa  $10^5 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[99]</sup> Für die übrigen Isomere ergeben sich ähnlich niedrige Inversionsbarrieren (Tabelle 8). Daher kann ebenfalls von einer sehr schnellen *N*-Inversion bei allen Isomeren ausgegangen werden, die darüber hinaus noch schneller als bei Phenothiazinen sein sollte. Die aus der quantenchemisch berechneten *N*-Inversionsbarriere von **2** bestimmte Geschwindigkeitskonstante ist beispielsweise um den Faktor 16 kleiner als bei **1c**. Schneewis hatte bereits die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Inversion eines *syn-syn* Isomers mit einem *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)substituenten berechnet ( $E_{A,intra \rightarrow extra} = 1.8 \text{ kcal/mol}$ ).<sup>[59]</sup> In dieser Arbeit wurden jedoch immer die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  betrachtet, um auch die Entropie zu berücksichtigen, die gerade bei den vorliegenden geringen Energieänderungen und gleichzeitig großen Strukturänderungen (Planarisierung) stark ins Gewicht fallen könnte. Die berechnete Aktivierungsenergie der *N*-Inversion des *N*-Phenyl-substituierten *syn-syn* Isomers

**1a** ( $E_{A,intra \rightarrow extra} = 1.6$  kcal/mol) liegt erwartungsgemäß in der Größenordnung des 4-*tert*-butylierten Analogons, die freie Aktivierungsenthalpie ist aber um einen Faktor von 1.8 größer. Bei der Berechnung der Barriere der Ringinversion, die ebenfalls berücksichtigt werden muss,<sup>[97]</sup> zeigte sich die Bedeutung dieser Überlegung. Die geometrieoptimierten Übergangszustände (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) wurden anhand von Frequenzanalysen identifiziert (eine negative Schwingungsfrequenz). Anhand der Normalmoden der Molekülschwingung mit der negativen Schwingungsfrequenz war es außerdem möglich eine Ringinversion zu verifizieren (Abbildung 35).



**Abbildung 35.** Übergangszustand der Ringinversion mit Normalmoden der Molekülschwingung mit der negativen Schwingungsfrequenz am Beispiel vom *anti-anti* Isomer **1c** (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Die Aktivierungsenergien des *syn-syn* Isomers **1a** ( $E_{A,intra \rightarrow extra} = 1.5$  kcal/mol,  $E_{A,extra \rightarrow intra} = 1.1$  kcal/mol) lagen wie erwartet nah an den von Schneeweis für das 4-*tert*-butylierte Analogon berechneten Werten ( $E_{A,intra \rightarrow extra} = 1.5$  kcal/mol,  $E_{A,extra \rightarrow intra} = 0.8$  kcal/mol).<sup>[59]</sup> Allerdings machten die freien Aktivierungsenergien der Ringinversionen  $\Delta G^{\ddagger}_{Ring}$  deutlich, dass es sich nicht um die Übergangszustände der Umwandlung von *extra*- und *intra*-Konformeren handeln kann. Die freien Enthalpien dieser Übergangszustände liegen unterhalb der freien Enthalpien der *extra*-Konformationen (Tabelle 8). Außerdem führt ein relaxierter Potentialscan ausgehend vom Übergangszustand der Ringinversion (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) jeweils nur zum *intra*-Konformer (Abbildung 36). Es liegt also eine Ringinversion ohne Konformationswechsel vor und die *N*-Inversion stellt laut der Berechnungen den Weg für die Umwandlung der Konformere ineinander dar. In Tabelle 8 sind alle berechneten Barrieren, freien Umwandlungsenthalpien, Gleichgewichtskonstanten und HOMO-Energien aufgeführt.



**Abbildung 36.** (A) Relaxierter Potentialscan der Ringinversion des *anti-anti* Isomers **1c** (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und (B) Veranschaulichung der Drehung des Phenylsubstituenten um den Torsionswinkel  $\varphi$ .

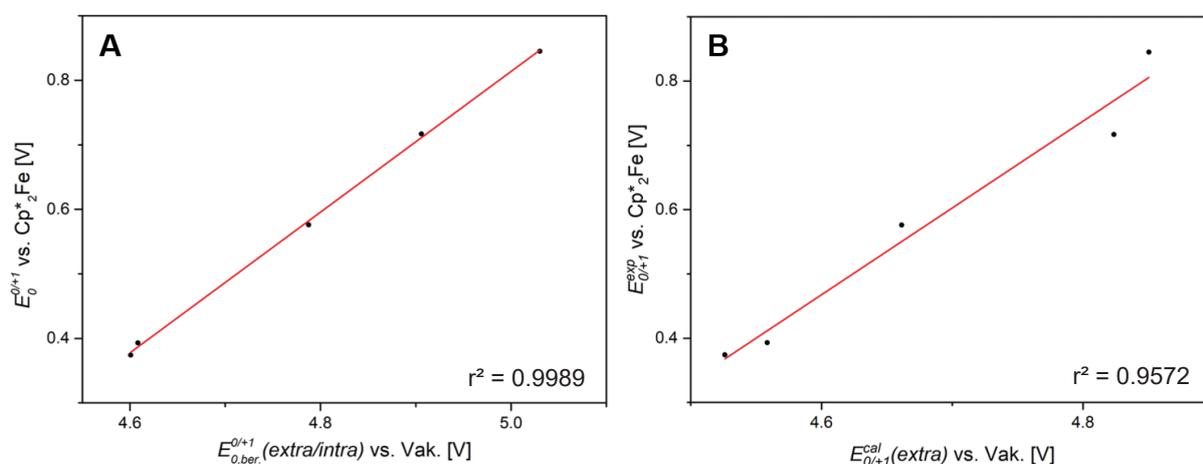
**Tabelle 8.** Freie Enthalpien der Umwandlung der *extra*- in die *intra*-Konformation  $\Delta G_{extra \rightarrow intra}$  und entsprechende Umwandlungsbarrieren  $\Delta G^\ddagger$ , Gleichgewichtskonstanten  $K$  sowie die HOMO-Energien der Konformere (B3LYP/6-311G\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

	$\Delta G_{extra \rightarrow intra}$ [kcal/mol]	$\Delta G^\ddagger_{extra \rightarrow intra}$ [kcal/mol]	$\Delta G^\ddagger_{intra \rightarrow extra}$ [kcal/mol]	$K_{extra \rightarrow intra}$	$\Delta G^\ddagger_{Ring}$ [kcal/mol]	$E_{HOMO, intra}$ [eV]	$E_{HOMO, extra}$ [eV]
<b>1a</b>	-1.015	1.835	2.849	5.669	0.922	-5.104	-5.475
<b>1c</b>	-1.571	1.069	2.640	14.84	1.304	-5.012	-5.619
<b>1e</b>	-2.86	1.425	4.285	136.0	0.976	-5.094	-5.519
<b>1f</b>	-4.14	1.566	5.704	1226	1.238	-5.310	-5.577
<b>2</b>	-1.893	2.404	4.297	25.71	2.555	-5.357	-5.588

Im Folgenden wird der Einfluss der Konformation auf die elektronischen Eigenschaften diskutiert, da die niedrigen berechneten Inversionsbarrieren bei Raumtemperatur eine schnelle Gleichgewichtseinstellung theoretisch zulassen. Sowohl die Oxidation zum Radikalkation als auch die Lichtabsorption müssen in diesem Zusammenhang betrachtet werden, weil jeweils vom elektronischen Grundzustand ausgegangen wird und die Konformationen eine Rolle

spielen können.

Die Auftragung der berechneten Redoxpotentiale zeigte eine nahezu perfekte ( $r^2 = 0.9996$ , Abbildung 21), die HOMO-Energien eine immerhin noch erkennbare lineare Korrelation ( $r^2 = 0.7084$ , Abbildung 20) mit den experimentell bestimmten Redoxpotentialen der Isomere **1** in der *intra*-Konformation. Die entsprechenden Auftragungen für die *extra*-Konformationen zeigen eine schwächere lineare Korrelation bei den berechneten Redoxpotentialen ( $r^2 = 0.9572$ , Abbildung 37B). Auch eine Mischung der *extra*- und *intra*-Konformere gemäß der berechneten Gleichgewichtskonstanten (Tabelle 8) führte zu einer leicht verringerten linearen Korrelation ( $r^2 = 0.9989$ , Abbildung 37A). Die HOMO-Energien der *extra*-Konformere lieferten letztlich keine lineare Korrelation mehr ( $r^2 = 0.0677$ ).

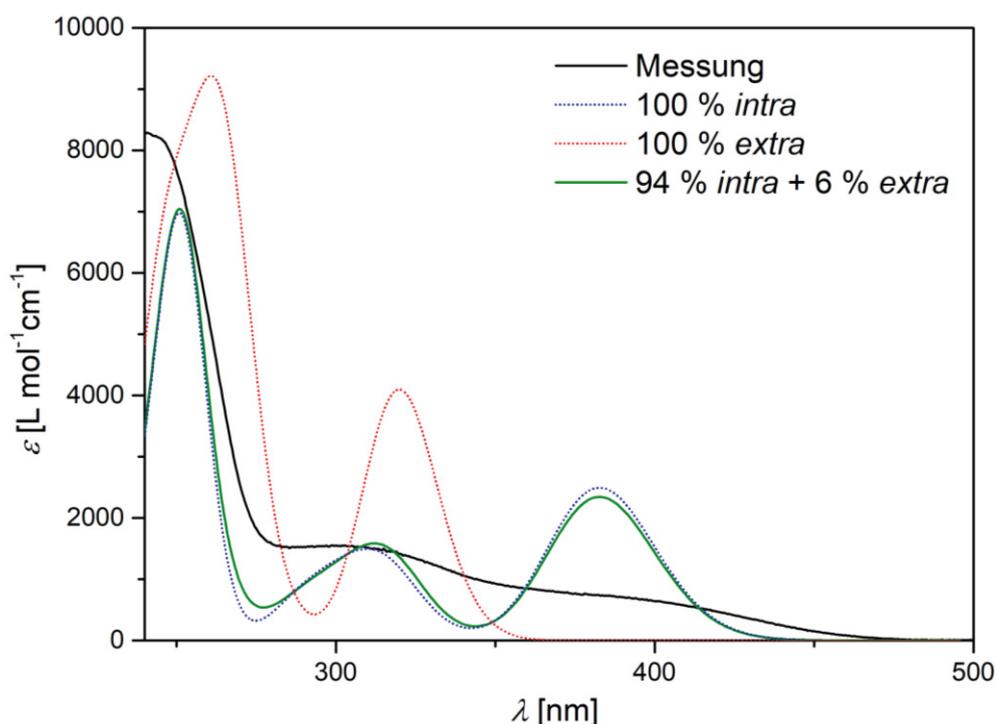


**Abbildung 37.** Lineare Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Redoxpotentialen  $E_{0^{0/+1}}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $0.1 \text{ M}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ ) und den berechneten Redoxpotentialen  $E_{0,\text{ber.}}^{0/+1}$  (uB3LYP/6-311G\*, SMD  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) der Isomere **1** und des Phenothiazins **2**. Dargestellt ist die Situation für eine Gleichgewichtsverteilung ( $T = 298 \text{ K}$ ) der *extra*- und *intra*-Konformere (A) und für die totale Bevorzugung der *extra*-Konformation (B). Die berechneten Redoxpotentiale wurden nicht referenziert und sind deshalb gegen das Vakuum angegeben.

Daher kann davon ausgegangen werden, dass die elektrochemischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine **1** von der jeweiligen *intra*-Konformation dominiert werden. Dass die *extra*-Konformation dennoch im Gleichgewicht in Lösung vorliegt, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Es ist denkbar, dass die Kinetik der Elektrodenreaktionen bei den cyclovoltammetrischen Messungen der *extra*- und *intra*-Konformere sich derart unterscheidet, dass effektiv nur die Redoxprozesse der *intra*-Konformere nachverfolgt werden können. In einem solchen Fall müsste beispielsweise die Elektronentransferreaktion zwischen Elektrode und *intra*-Konformer deutlich schneller als beim *extra*-Konformer sein. Die laut der DFT-Rechnungen sehr hohe Umwandlungsfrequenz der Isomere könnte dies begünstigen. Gerade weil die berechneten Redoxpotentiale für die *extra*-Konformation kleiner als für die *intra*-Konformation sind, erscheint eine kinetische Kontrolle im Sinne des Curtin-Hammett-Prinzips<sup>[100]</sup> plausibel. Hinweise auf eine stärkere Hemmung der Elektronentransferreaktion

während der cyclovoltammetrischen Messung bei der *extra*- als bei der *intra*-Konformation konnten an Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen gefunden werden, welche stärker konformativ fixiert sind als die Dithieno[1,4]thiazine.<sup>[49,59]</sup>

Auch in Bezug auf die photophysikalischen Eigenschaften scheint der *extra*-Konformation eine untergeordnete Bedeutung zuzukommen. Dies soll am Beispiel des *anti-anti* Isomers **1c** erläutert werden. Die längstwellige Absorptionsbande des experimentellen Spektrums taucht nur im simulierten UV/vis-Spektrum des *intra*-Konformers auf und auch die weiter hypsochrom verschobenen Absorptionsbanden werden besser ausgehend von diesem als ausgehend vom *extra*-Konformer reproduziert. Wegen der ähnlichen Oszillatorstärken der Übergänge bei beiden Konformeren und der gemäß der berechneten Gleichgewichtskonstanten (Tabelle 8) kleinen Konzentration (ca. 6 % der Gesamtkonzentration bei  $T = 298$  K) fällt das *extra*-Konformer kaum ins Gewicht. Veranschaulicht werden kann dies durch das für ein Konformerengleichgewicht berechnetes Absorptionsspektrum, welches aus der Superposition der simulierten Absorptionsspektren der beiden Konformere gewichtet mit dem theoretischen Stoffmengenanteil erzeugt wurde (Abbildung 38).

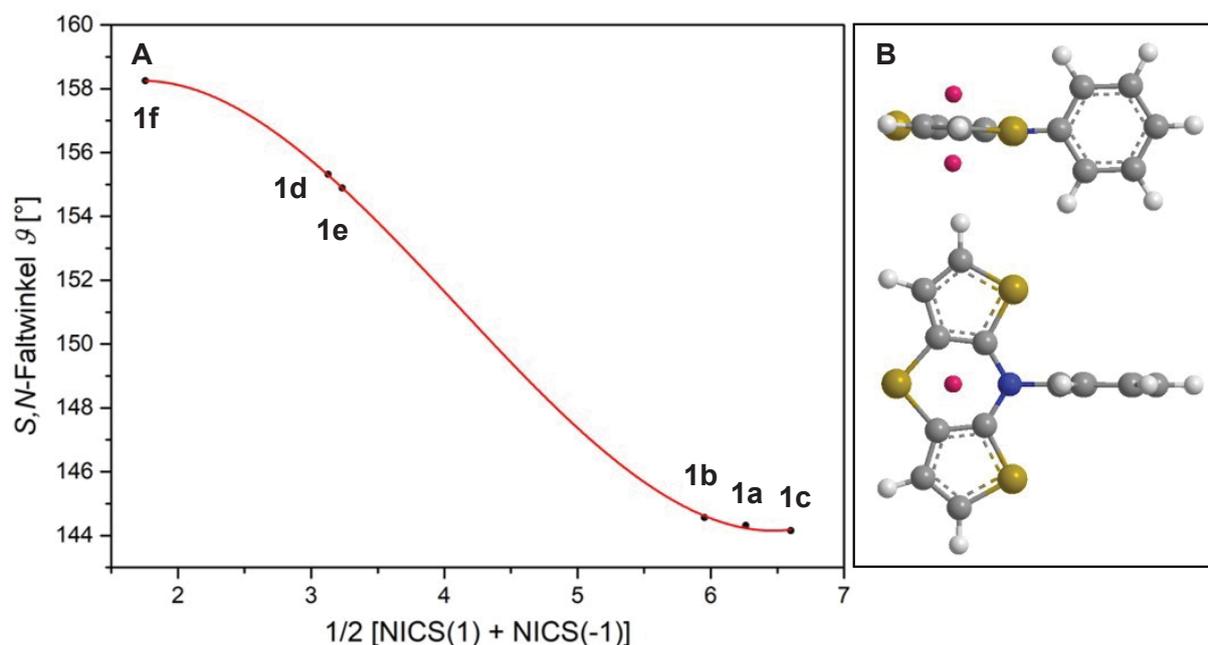


**Abbildung 38.** Gemessenes UV/vis-Absorptionsspektrum ( $T = 298$  K,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-4}$  M) und berechnete UV/vis-Absorptionsspektren der *intra*- und der *extra*-Konformation (B3LYP/6-311G\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von **1c**. Dargestellt ist zusätzlich die theoretische Absorption eines Gemisches der *extra*- und *intra*-Konformere entsprechend der berechneten Gleichgewichtsverteilung ( $T = 298$  K).

Für eine eingehendere Diskussion der photophysikalischen Eigenschaften sei an dieser Stelle auf Kapitel 3.1.5.3 verwiesen.

Im Gegensatz zu der Konformation spiegelt sich die Molekülgeometrie über den Falzwinkel

deutlich in den photophysikalischen Eigenschaften wider. Es kann ein Zusammenhang zwischen der Faltung im Grundzustand und der Stokes-Verschiebung hergestellt werden, wobei sich die Frage stellt, warum sich die Faltwinkel der Isomere teilweise deutlich unterscheiden. Wie bereits dargestellt wurde, kann die Faltung von Phenothiazinen mit dem Ausweichen der Antiaromatizität des planaren Tricyclus erklärt werden.<sup>[57]</sup> Die 1,4-Thiazinringe in den geometrieoptimierten Übergangszuständen der Ringinversion aller Isomere sind planar (Abbildung 35), eignen sich also zur Untersuchung dieser vermeintlichen Antiaromatizität im Sinne der Hückel-Theorie, da die Planarität neben der cyclischen Konjugation nach dieser eine notwendige Bedingung für Aromatizität und Antiaromatizität ist.<sup>[101-102]</sup> Aromaten sind dabei aus  $\pi$ -Systemen mit  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen aufgebaut, bei Antiaromaten hingegen sind es  $4n$   $\pi$ -Elektronen. Folglich sagt die Hückel-Theorie wegen der acht  $\pi$ -Elektronen Antiaromatizität für planare 1,4-Thiazine voraus. Mithilfe von quantenchemischen Berechnungen, bei denen der in einem externen Magnetfeld induzierte Ringstrom untersucht wird, kann Antiaromatizität belegt werden. Dieser Ringstrom ist ein weiteres Kriterium für die Aromatizität bzw. Antiaromatizität und konnte beispielsweise anhand von NMR-Experimenten nachgewiesen werden. Liegt Antiaromatizität vor, findet man einen paratropen Ringstrom, der eine starke Tieffeldverschiebung bei Kernen hervorruft, die sich innerhalb des Ringsystems befinden. Man nutzt dies aus, indem die quantenchemische Berechnung der NICS (*nucleus independent chemical shifts*) von Testatomkernen (sogenannten Geisteratomen), die im Ringzentrum platziert werden, vorgenommen wird.<sup>[103]</sup> Die Analyse der Aromatizität der 1,4-Thiazinringe aller sechs Isomere **1** wurde mit der NICS-Methode durchgeführt (B3LYP/6-311+G\*\*, GIAO). Die rein theoretische Methode erlaubte auch die Untersuchung der nicht synthetisierten Isomere **1b** und **1d**. Es wurden jeweils die geometrieoptimierten planaren Strukturen der Übergangszustände der Ringinversion untersucht, also die nicht durch Faltung relaxierten Dithieno[1,4]thiazine, weil die Triebkraft für die Faltung so beurteilt werden sollte. Je größer der NICS-Wert ist, desto größer sollte der paratropische Ringstrom sein und desto größer sollten damit auch die cyclische Konjugation und der antiaromatische Charakter sein. Je stärker die Antiaromatizität wiederum ausgeprägt ist, desto stärker sollte das Dithieno[1,4]thiazin sich falten. Da NICS(1)- und NICS(-1)-Werte, für die die Geisteratome 1 Å über und unter dem untersuchten Ring platziert werden, eine genauere Beschreibung der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen liefern, wurde die Studie der Faltwinkel auf dieser Basis durchgeführt.<sup>[104]</sup> Zunächst zeigte sich für alle Isomere die nach Hückel erwartete Antiaromatizität anhand der positiven NICS-Werte. Die Faltwinkel, aufgetragen gegen den Mittelwert der NICS(1)- und NICS(-1)-Werte, deuten einen kontinuierlichen Zusammenhang an (Abbildung 39). Erwartungsgemäß sinkt der Faltwinkel, was einer stärkeren Faltung gleichkommt, mit steigenden NICS-Werten des 1,4-Thiazins.



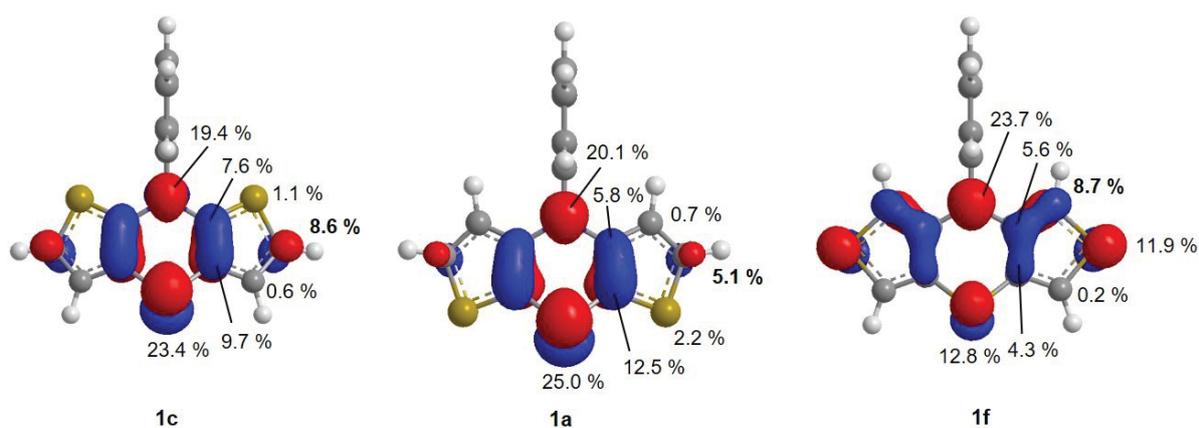
**Abbildung 39.** (A) Auftragung der berechneten  $S,N$ -Faltwinkel  $\rho$  der Grundzustandsgeometrien der Isomere **1** (B3LYP/6-311G\*) gegen den Mittelwert der NICS(1)- und NICS(-1)-Werte (B3LYP/6-311+G\*\*, GIAO) der jeweiligen Übergangszustände der Ringinversion (B3LYP/6-311G\*). (B) Positionen der Geisteratome (pink) zur Berechnung der NICS-Werte am Beispiel des Übergangszustandes der Ringinversion von **1c**.

An die Datenpunkte kann ein Polynom dritten Grades als Fitfunktion mit ausgezeichneter Korrelation ( $r^2 = 0.9999$ ) angelegt werden, was den kontinuierlichen Zusammenhang zwischen der cyclischen Konjugation im 1,4-Thiazin bzw. dem antiaromatischen Charakter und der Faltung betont. Die Faltwinkel nähern sich einer maximalen Faltung an, die schließlich vom *anti-anti* Isomer **1c** ( $144.2^\circ$ ) erreicht wird. Andererseits stellt das *exo-exo* Isomer **1f** die Untergrenze der Faltung ( $155.3^\circ$ ) dar. So wie die Redoxpotentiale hängt auch der Faltwinkel von der Thiophen-Thiazin-Anellierung ab. Die *exo*-Anellierung scheint wegen einer schwächeren cyclischen Konjugation eine schwächere Faltung zu induzieren, die *syn*- oder *anti*-Anellierung aber eine starke. Das *syn-exo* Isomer **1e** und das *anti-exo* Isomer **1d** liegen dementsprechend dazwischen. Dies ist außerdem in Übereinstimmung mit der aus der Analyse der Bindungsordnungen abgeleiteten Delokalisierung der Radikalkationen (siehe Kapitel 3.1.5.2). Dass kein linearer Zusammenhang vorliegt, könnte eine Folge der attraktiven Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme der Thiophene mit den  $p$ -Orbitalen des Thiazin-Stickstoffs und -Schwefels sein. Deren Überlappung bzw. Wechselwirkung ist im planarisierten Fall maximal und sinkt dann mit ansteigender Faltung entlang der  $S,N$ -Achse. Das Wechselspiel zwischen dem Ausweichen der Antiaromatizität durch Faltung und einer Maximierung der Delokalisierung scheint also den Faltwinkel zu bestimmen. Dies gibt Anlass für eine weiterführende Untersuchung der Elektronenstruktur der Isomere, um unter anderem die unterschiedliche Delokalisierung genauer zu beleuchten.

### 3.1.5.5 Weiterführende Untersuchung der Elektronenstruktur der Dithieno[1,4]thiazine in Hinblick auf einen Einsatz als Donor

Die teilweise sehr unterschiedlichen Elektronenstrukturen der Isomere deuteten sich in der Untersuchung der Resonanzstabilisierung der Radikalkationen an (siehe Kapitel 3.1.5.2). Daher wurden die Elektronenstrukturen der Dithieno[1,4]thiazin-Regioisomere im neutralen Grundzustand eingehender untersucht, um die Isomere für den Einsatz als Donor zu evaluieren.

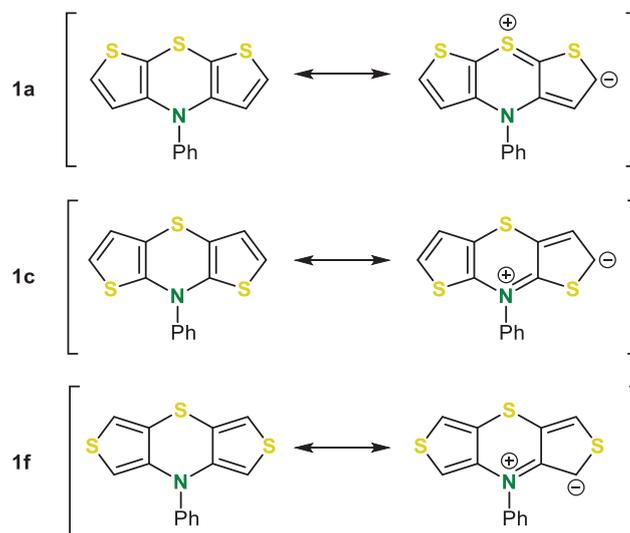
An den Koeffizientendichten des jeweiligen HOMO der Isomere kann eine mit der Spindichte der Radikalkationen (Abbildung 24) vergleichbare Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte in diesem Grenzorbital auf dem Dithieno[1,4]thiazin abgelesen werden (Abbildung 40). Es muss beachtet werden, dass das HOMO nicht als stellvertretend für die gesamte  $\pi$ -Elektronendichte gesehen werden darf, weil die zugehörige Wellenfunktion nur zwei Elektronen beschreibt.



**Abbildung 40.** HOMO-Koeffizientendichten der Isomere **1a**, **1c** und **1f** (B3LYP/6-311G\*, Isoflächenwert bei 0.05). Die Koeffizientendichteanteile wurden mithilfe des Programms Multiwfn aus den Daten der Geometrieoptimierungen extrahiert.<sup>[88]</sup>

Da aber besonders das HOMO entscheidend für eine Abschätzung der Donorstärke ist, wurden die Koeffizientendichten der HOMO näher betrachtet. Große HOMO-Koeffizienten sprechen für eine potentiell starke Wechselwirkung mit Substituenten in konjugierten  $\pi$ -Systemen, die an der betreffenden Stelle angebunden werden. Somit ist hier auch mit einer eher größeren Donorstärke zu rechnen. Die jeweilige Konjugation zwischen den Elektronenpaaren der Thiazin-Heteroatome und den Thiophenen scheint sich in den Koeffizientendichten widerzuspiegeln, denn sie können mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Isomere korreliert werden (siehe Kapitel 3.1.4). Die Koeffizientendichte auf dem Dithieno[1,4]thiazin außerhalb des Thiazinrings ist beim *anti-anti* Isomer **1c** größer als beim *syn-syn* Isomer **1a**. Insbesondere die Koeffizientendichte an den entsprechenden  $\alpha$ -Kohlenstoffkernen ist bei **1c** etwa 1.7-mal größer als bei **1a**, was in guter Übereinstimmung mit der stärkeren Entschirmung dieser Kohlenstoffkerne bei **1a** steht. Die chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vom

*exo-exo* Isomer **1f** decken sich analog mit der vom HOMO angedeuteten Delokalisierung. Der zum Thiazin-Stickstoffatom benachbarte  $\alpha$ -Thiophen-Kohlenstoffkern ist gemäß dem größeren HOMO-Koeffizienten deutlich hochfeldverschoben gegenüber dem anderen  $\alpha$ -Thiophen-Kohlenstoffkern (Tabelle 2). Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen veranschaulichen diese Delokalisierungseffekte (Schema 20).

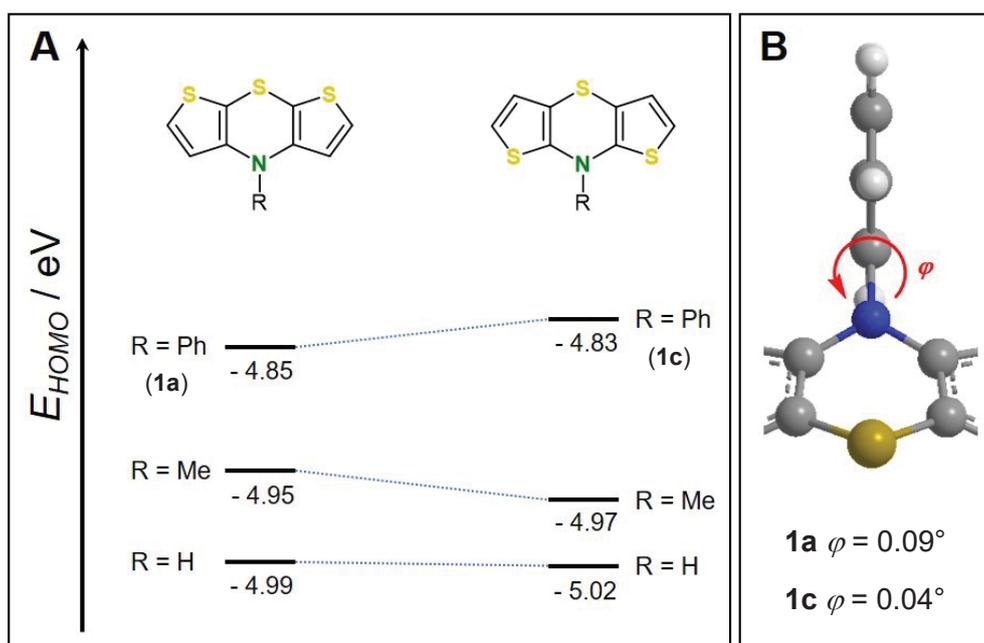


**Schema 20.** Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen der Isomere **1a**, **1c** und **1f**.

Durch die Konjugation des freien Elektronenpaares des Thiazin-Stickstoffatoms bei **1c** und **1f** bzw. des Thiazin-Schwefelatoms bei **1a** mit den Thiophenen können Grenzstrukturen erzeugt werden, die die oben beschriebene Delokalisierung jeweils abbilden. Ein Vergleich der *CN*- und *CS*-Bindungsordnungen (Tabelle 4) von **1a** und **1c** unterstreicht eine stärkere *S*-Konjugation bei **1a** und eine stärkere *N*-Konjugation bei **1c**. Bei **1c** ist die *CN*-Bindungsordnung, bei **1a** ist die *CS*-Bindungsordnung größer (jeweils  $\Delta B.O. = 0.03$ ). Vermutlich ist die *S*-Konjugation aber wegen der größeren *CS*-Bindungslänge ( $r(CS) - r(CN) = 0.364 \text{ \AA}$  für **1a**) schwächer als die *N*-Konjugation, was die schwächere Delokalisierung von **1a** im Vergleich zu **1c** erklärt.

Es stellt sich nun die Frage, warum das HOMO-Energieniveau von **1a** tiefer als bei **1c** liegt, obwohl wegen der effektiveren Konjugation im *anti-anti* Isomer eine größere Resonanzstabilisierungsenergie als im *syn-syn* Isomer vermutet werden kann. Die von Dostert berechnete Hierarchie der HOMO-Energien unsubstituierter Dithieno[1,4]thiazine war umgekehrt,<sup>[47]</sup> was den Schluss nahelegt, dass der Phenylsubstituent die HOMO-Energien der *syn-syn* und *anti-anti* Isomere ungleich beeinflusst. Zum Vergleich wurde auch der Einfluss eines Methylsubstituenten auf die HOMO-Energieniveaus der Isomere berechnet. Die Methylsubstitution führt lediglich zu dem erwarteten Anstieg der HOMO-Energien im Vergleich zur *H*-Substitution, was auf den positiven induktiven Effekt von Alkylgruppen zurückzuführen

ist. Das *syn-syn* Isomer behält aber unverändert eine höhere HOMO-Energie als das *anti-anti* Isomer. Außerdem ist die induzierte Energieänderung bei beiden Isomeren sehr ähnlich (Abbildung 41A). Folglich könnte die ungleiche Wechselwirkung der Isomere mit der Phenylgruppe auf eine unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Phenyl- $\pi$ -System zurückzuführen sein. Da der Phenylsubstituent eine nahezu orthogonale Stellung relativ zum  $\pi$ -System des Dithieno[1,4]thiazins einnimmt (Abbildung 40), ist mit einem insgesamt kleinen Effekt zu rechnen. Der Anteil der HOMO-Koeffizientendichte auf dem Phenylsubstituenten ist zwar bei beiden Isomeren sehr gering (1.86 % bei **1c** und 2.06 % bei **1a**), aber es zeichnet sich dennoch eine stärkere Delokalisierung des HOMO von **1a** auf den Phenylsubstituenten ab. Zudem ist die Torsion des Phenylsubstituenten gegen das Dithieno[1,4]thiazin bei **1a** minimal größer als bei **1c** (Abbildung 41B), was eine geringfügig stärkere Wechselwirkung ermöglicht. Dies spricht für eine etwas stärkere Stabilisierung des HOMO bei **1a** (Abbildung 40).

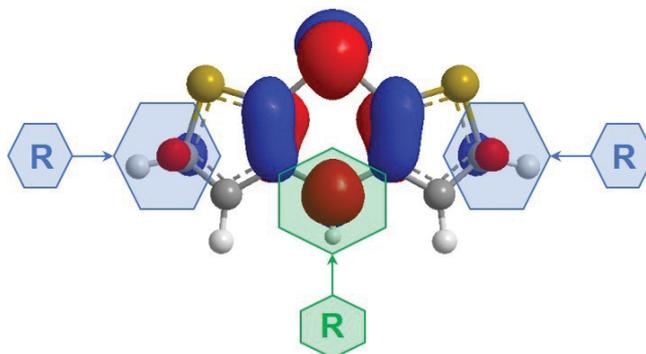


**Abbildung 41.** (A) Abhängigkeit der HOMO-Energie von der *N*-Substitution und der Anellierung; (B) Torsion des Phenylsubstituenten  $\varphi$  bei den Isomeren **1a** und **1c** (B3LYP/6-311G\*, die HOMO-Energien für R = H wurden den Arbeiten von Dostert entnommen<sup>[47]</sup>).

Die Energie und Gestalt der HOMO unterscheidet sich also stark je nach Wahl des Isomers und des *N*-Substituenten, was in Hinblick auf einen Einsatz zum Beispiel als Donor berücksichtigt werden muss.

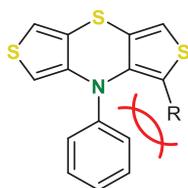
Für den Einsatz der Dithieno[1,4]thiazin-Isomere **1a** und **1c** als Donor erscheinen drei Positionen als Anbindungsstellen für Substituenten als sinnvoll – die beiden äquivalenten Thiophen- $\alpha$ -Positionen und der Thiazin-Stickstoff. Einerseits konnte am *syn-syn* Isomer demonstriert werden, dass sich diese Positionen durch praktikable Synthesen effizient

adressieren lassen,<sup>[47,65-66]</sup> andererseits sprechen die hohen HOMO-Koeffizientendichten an diesen Positionen für starke Wechselwirkungen mit Substituenten (Abbildung 42).



**Abbildung 42.** Aus dem HOMO (B3LYP/6-311G\*) abgeleitete Positionen für Substitutionen in Hinblick auf einen Einsatz der Dithieno[1,4]thiazine als Donor am Beispiel eines *syn-syn* Isomers – die Thiophen- $\alpha$ -Positionen (blau) und der Thiazin-Stickstoff (grün).

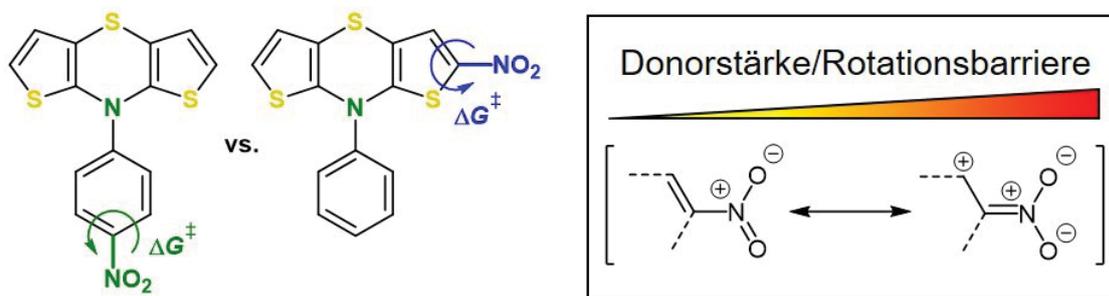
Aufgrund der vergleichsweise hohen Redoxpotentiale und niedrigen HOMO-Energien (Tabelle 3) wurden die *exo-exo* und die *syn-exo* Isomere **1f** und **1e** im Rahmen dieser Studien nicht weiter als Donoren in Betracht gezogen. Zudem ist bei einer *exo*-Anellierung mit einer großen sterischen Abstoßung zwischen dem eingeführten Substituenten und dem *N*-Substituenten zu rechnen, welche die Konjugation mindern sollte, wenn die entsprechend der Elektronenstruktur des *exo-exo* Isomers **1f** potentiell stärkste Donorposition substituiert werden würde (Abbildung 43). Dies könnte aber auch vorteilhaft sein, wenn eine Verdrillung gewünscht ist. Zum Beispiel in TADF-Emittern ist eine solche Verdrillung häufig ein zentrales Strukturelement.<sup>[105]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde der Fokus jedoch auf  $\pi$ -Systeme mit möglichst großer Kommunikation zwischen Dithieno[1,4]thiazin und dem Substituenten gelegt.



**Abbildung 43.** Mögliche sterische Abstoßung in substituiertem **1f**.

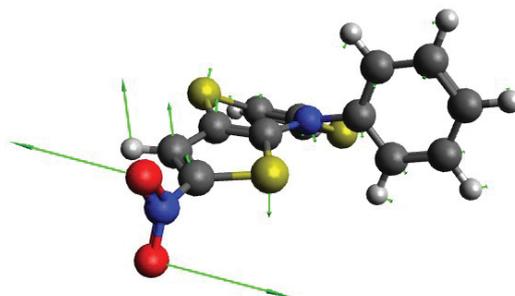
Zur Quantifizierung der positionsabhängigen Donorstärke in konjugierten  $\pi$ -Systemen, wurde ein quantenchemisches Verfahren entwickelt. Dabei wurde an eine der Thiophen- $\alpha$ -Positionen eine Nitrogruppe oder an den Thiazin-Stickstoff eine 4-Nitrophenylgruppe als Acceptor-substituent angebunden und die Energiebarriere für die Rotation der Nitrogruppe berechnet. Durch die so erzeugte Ausbildung eines *push-pull*-Systems sollte die Bindung zur Nitrogruppe einen zusätzlichen  $\pi$ -Bindungscharakter erhalten, der mit der Donorstärke an der betrachteten

Position des Dithieno[1,4]thiazins ansteigen sollte. Damit einhergehend sollte die Rotationsbarriere ansteigen (Abbildung 44).



**Abbildung 44.** Betrachtete Rotationsbarrieren  $\Delta G^\ddagger$  am Beispiel des *anti-anti* Isomers (links) und Abhängigkeit der Rotationsbarriere vom durch die Donorstärke induzierten  $\pi$ -Bindungscharakter der Donor-Nitro-Bindung (rechts).

Die Wahl des Acceptor-Substituenten fiel aus fünf Gründen auf die Nitrogruppe. Erstens ist die Nitrogruppe ein  $\pi$ -Acceptor, was eine notwendige Bedingung für die Untersuchung der  $\pi$ -Donorstärke ist. Zweitens handelt es sich um einen sehr starken Acceptor,<sup>[106]</sup> wodurch die induzierten Effekte größer und damit wahrscheinlich eindeutiger werden. Drittens erzeugt die  $C_{2v}$ -Symmetrie der Nitrogruppe einen Rotationsfreiheitsgrad für die Rotation um die Donor-Nitro-Bindung, was beispielsweise bei einer Cyanogruppe nicht der Fall wäre. Viertens sollte durch die geringe Größe der Nitrogruppe die benötigte Rechenleistung klein gehalten werden. Fünftens sollten die Einflüsse von sterischen Effekten auf die Rotationsbarriere durch die geringe Größe der Nitrogruppe ebenfalls klein gehalten werden. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass die sterischen Wechselwirkungen sowie weitere unbestimmte Faktoren, die sich auf die Barrieren auswirken, bei beiden Isomeren sehr ähnlich sind. Die Differenz der Rotationsbarrieren beider Isomere an der entsprechenden Position sollte also den unterschiedlichen Donorcharakter wiedergeben können. Die Rotationsbarrieren wurden jeweils aus den geometrieoptimierten Minimumstrukturen und Übergangszuständen berechnet (B3LYP/6-311G\*). Die Übergangszustände wurden sowohl durch Frequenzanalysen verifiziert (eine negative Schwingungsfrequenz) als auch durch die Normalmoden der Schwingungen mit den negativen Frequenzen der Rotation der Nitrogruppe zugeordnet (Abbildung 45).



**Abbildung 45.** Geometrieoptimierte Struktur des Übergangszustandes der Rotation der Nitro-Gruppe und Normalmoden der Schwingung mit negativer Schwingungsfrequenz am Beispiel eines in der  $\alpha$ -Thiophenposition nitrierten *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazins (B3LYP/6-311G\*).

Bei der Einführung der Nitrogruppe über den *N*-Phenylsubstituenten erwies sich die *extra*-Konformation stets als die Vorzugskonformation, was im Einklang mit den Berechnungen von Schneeweis<sup>[59]</sup> und dem Verhalten von Phenothiazinen<sup>[107]</sup> ist. Um die Donorstärke im Vergleich zu anderen Donorsystemen besser einordnen zu können, wurden die Rotationsbarrieren analog an einem Phenothiazin berechnet (Tabelle 9).

**Tabelle 9.** Berechnete Nitro-Rotationsbarrieren  $\Delta G^\ddagger$  der nitrierten (ausschließlich berechneten) *syn-syn* und *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine **1a-NO<sub>2</sub>** und **1c-NO<sub>2</sub>** sowie des Phenothiazins **2-NO<sub>2</sub>** (B3LYP/6-311G\*).

	 <b>1a-NO<sub>2</sub></b> $\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol]	 <b>1c-NO<sub>2</sub></b> $\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol]	 <b>2-NO<sub>2</sub></b> $\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol]
<b>R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H</b>	11.33	12.48	8.72
<b>R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub></b>	8.85	8.27	8.91

Beim Vergleich der Rotationsbarrieren  $\Delta G^\ddagger$  stellte sich heraus, dass die *anti-anti* Isomere in den  $\alpha$ -Thiophenpositionen einen deutlich stärkeren Donorcharakter als die *syn-syn* Isomere aufweisen ( $\Delta\Delta G^\ddagger = 1.15$  kcal/mol). In der *N*-Position ist die Donorstärke der *anti-anti* Isomere aber deutlich kleiner als in ihren Thiophen- $\alpha$ -Positionen ( $\Delta\Delta G^\ddagger = 4.21$  kcal/mol). Dies trifft auch bei den *syn-syn* Isomeren zu. Allerdings deutet sich eine etwas größere Donorstärke in der *N*-Position der *syn-syn* Isomere als in der *N*-Position der *anti-anti* Isomere an ( $\Delta\Delta G^\ddagger =$

0.58 kcal/mol). Die theoretisch abgeleitete Positionsabhängigkeit der Donorstärke der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen von Dostert. Die Auftragung der Redoxpotentiale gegen die entsprechenden Hammett-Substituentenparameter<sup>[106]</sup> führte bei der *N*-Substitution zu einer kleineren Steigung als bei der Substitution der  $\alpha$ -Thiophenpositionen,<sup>[56]</sup> was auf die schwächere Wechselwirkung mit den Substituenten bei der *N*-Substitution hindeutet. Das Phenothiazin erwies sich der Erwartung entsprechend beim Vergleich der Substitution der 3-Positionen mit der Substitution der  $\alpha$ -Thiophen-Positionen der Dithieno[1,4]thiazine als schwächster Donor ( $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 3 - 4$  kcal/mol). Dies ist vermutlich eine Konsequenz der hervorragenden Ladungstransporteigenschaften des Thiophens.<sup>[31]</sup> Überraschenderweise scheint die Wechselwirkung mit der Nitrogruppe bei der *N*-Substitution beim Phenothiazin aber in der Größenordnung des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins zu liegen. Trotzdem sind die Dithieno[1,4]thiazine wegen der höheren Elektronendichte und höheren HOMO-Energieniveaus als stärkere Donoren einzustufen. Bei einer Anbindung über die *N*-Position sollten folglich die *syn-syn* Isomere und bei einer Anbindung über die  $\alpha$ -Thiophenposition die *anti-anti* Isomere bevorzugt werden, wenn eine möglichst große Donorstärke gewünscht ist.

### 3.1.6 Fazit zu Dithieno[1,4]thiazinen

Drei neue Regioisomere der Dithieno[1,4]thiazine (**1c**, **1e** und **1f**) konnten erstmalig synthetisiert werden. Dafür wurde eine optimierte Synthese für Dithienylsulfide, den Vorstufen der Dithieno[1,4]thiazine, entwickelt. Durch die Anwendung von Ein-Topf-Verfahren konnte die Präparationszeit zumeist ohne Verlust an Gesamtausbeute deutlich verkürzt werden. Sogar zur Synthese von unsymmetrischen Dithienylsulfiden konnte diese diversitätsorientierte Methodik angewendet werden.

Die drei neuen Regioisomere erweitern die elektronischen Eigenschaften enorm, die mit Dithieno[1,4]thiazinen adressiert werden können, denn diese können sich je nach der Anellierung der Thiophene mit dem Thiazin massiv unterscheiden. Bereits die bekannten *syn-syn* Isomere zeigten stark kathodisch verschobene Redoxpotentiale im Vergleich zu Phenothiazinen.<sup>[47]</sup> Mit dem neuen *anti-anti* Isomer können aber noch niedrigere Oxidationspotentiale erreicht und weitaus stärker stabilisierte Radikalkationen generiert werden. Außerdem fluoresziert es intensiver. Das *anti-anti* Isomer ist dem Phenothiazin generell sehr ähnlich, was eingehende Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untermauern. Insbesondere das *anti-anti* Isomer ist also ein interessantes Strukturmotiv, das zur Optimierung von Anwendungen auf Basis von Phenothiazinen<sup>[45,108-110]</sup> in Betracht gezogen werden sollte. Die mit der Konnektivität eng verbundene Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen ist ein Schlüsselement beim Verständnis der Unterschiede der elektronischen Eigenschaften der Isomere. Damit lässt sich auch die erstaunliche Tatsache erklären, dass die *exo*-Anellierung im Grenzfall sogar eine anodische Verschiebung des Redoxpotentials gegen das Phenothiazin hervorruft. Die *anti-anti* Isomere und die *exo-exo* Isomere stellen die Extrema eines weit aufgefächerten Spektrums von elektronischen Eigenschaften dar. Dies unterstreicht nicht nur die Vielseitigkeit der Dithieno[1,4]thiazine, sondern eröffnet auch neue Möglichkeiten für deren Anwendung. Für Anwendungen, die auf Dithieno[1,4]thiazinen als Donor basieren, sollten daher Funktionalisierungen genauer untersucht werden. Die quantenchemische Evaluation der Donorstärke im Vergleich zum Phenothiazin rückt besonders das *anti-anti* Isomer in den Fokus weitergehender Studien.

## 3.2 Funktionalisierung des Dithieno[1,4]thiazin-Donorsystems

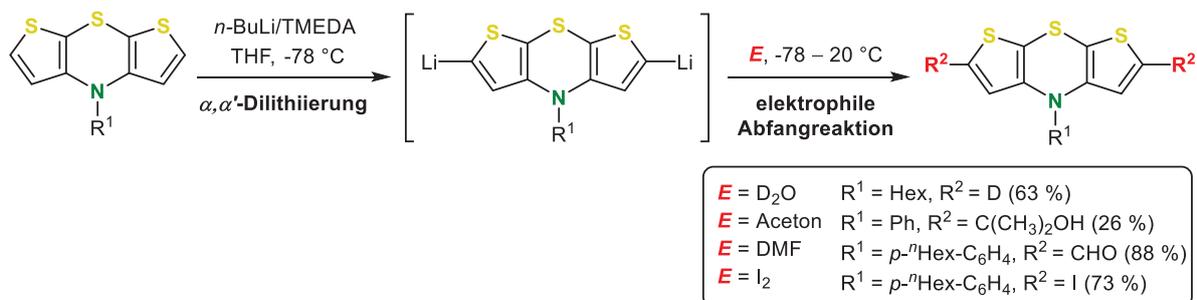
Der Vergleich der elektronischen Eigenschaften des *anti-anti* Isomers **1c** mit Phenothiazin **2** führte zu dem Schluss, dass es sich bei **1c** nicht nur um ein heterocyclisch topologes Analogon, also ein Strukturanalogon, von **2** handelt. Denn **1c** scheint so wie auch das *syn-syn* Isomer **1a**<sup>[47,56]</sup> darüber hinaus ein Analogon in Bezug auf die elektronischen Eigenschaften zu sein. **1a** und **1c** können als elektronenreichere Analoga des Phenothiazin-Donorsystems mit gesteigerter Donorstärke verstanden werden (siehe Kapitel 3.1). Dies legt eine Anwendung als Phenothiazin-Substitut nahe, wo eine gesteigerte Donorstärke zu optimierten Eigenschaften führen könnte. Formal sind die *exo*-anellierte Isomere **1e** und **1f** ebenfalls durch den Benzo-Thieno-Austausch solche elektronenreicheren Analoga, aber beispielsweise wegen der vergleichsweise großen Redoxpotentiale erscheinen sie als Phenothiazin-Substitut weniger attraktiv. Aus diesem Grund wurde die Funktionalisierung von **1e** und **1f** ausgeklammert.

Die Elektronenstrukturen von **1c** und **2** sind sich in Bezug auf die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen ähnlicher als **1a** und **2**. Es musste daher untersucht werden, inwieweit sich die Wahl des Isomeres auf die elektronischen Eigenschaften funktionalisierter Dithieno[1,4]thiazine auswirkt. Nachdem die quantenchemisch vorhergesagte Donorstärke an den Thiophen- $\alpha$ -positionen am größten war (siehe Kapitel 3.1.5.5), wurde der Fokus auf eine entsprechende Funktionalisierung gelegt. Außerdem sollten vorwiegend Donor-Acceptor-Konjugate mit dem Dithieno[1,4]thiazin als Donorkomponente Gegenstand der Untersuchungen sein, da diese ein sehr häufiges Strukturmotiv in vielen molekülbasierten Anwendungen sind.<sup>[45,108-110]</sup>

### 3.2.1 Literaturübersicht zur Funktionalisierung von Dithieno[1,4]thiazinen

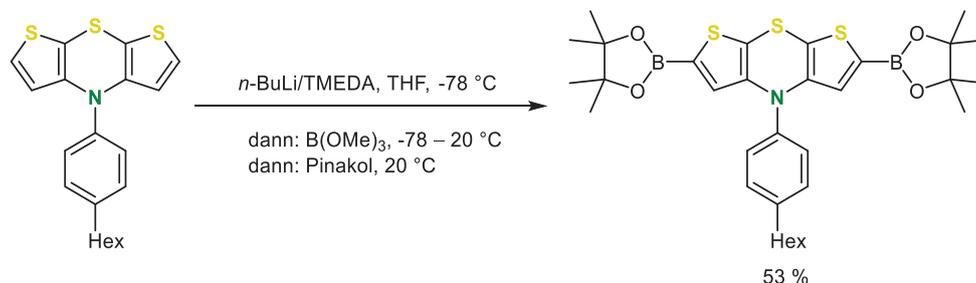
Die Funktionalisierung von Dithieno[1,4]thiazinen wurde bisher fast ausschließlich am *syn-syn* Isomer untersucht. Die *N*-Funktionalisierung von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen (siehe Kapitel 3.1.1, Schema 7) wurde von Dostert um die Funktionalisierung der Thiophen- $\alpha$ - bzw. 2,6-Positionen erweitert.<sup>[65-66]</sup> Die Methode fußt auf der  $\alpha$ -Lithiierung von Thiophenen und Abfangreaktionen der generierten Organolithiumspezies mit Elektrophilen. Überraschenderweise ist eine Halogenierung mittels elektrophiler aromatischer Substitution nicht zielführend, obwohl die Dithieno[1,4]thiazine im Vergleich zu Phenothiazinen noch elektronenreicher sind und der Erwartung nach somit eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen haben sollten.<sup>[56]</sup> Bei der Bromierung von Phenothiazinen wird aber im Gegensatz zu der typischen elektrophilen aromatischen Substitution ein radikalischer Mechanismus durchlaufen.<sup>[111]</sup> Vermutlich spielt also die Radikalchemie der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine bei der Halogenierung eine erhebliche Rolle. Die Radikalkationen der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine sind im Vergleich zum Phenothiazin deutlich mehr stabilisiert<sup>[47]</sup> und können sogar isoliert werden.<sup>[60]</sup> Möglicherweise

stellt dieses äußerst stabile Radikalkation einen *resting-state* bei der Halogenierung dar. Eine Diiodierung mit guter Ausbeute ist via Lithiierung mit *n*-Butyllithium und Abfangen mit Iod möglich. Neben Iod können auch Deuterium (via Deuteriumoxid), Aceton und Dimethylformamid (DMF) als Elektrophile zur Deuterierung, zur Bildung von Alkoholen und zur Formylierung eingesetzt werden. Dabei konnten als *N*-Arylsubstituent *n*-Hexyl, Phenyl oder 4-Hexylphenyl verwendet werden (Schema 21).<sup>[66]</sup>



**Schema 21.**  $\alpha, \alpha'$ -Difunktionalisierung von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen via Dilithiierung und elektrophiler Abfangreaktion mit einem Elektrophil  $E$ .<sup>[66]</sup>

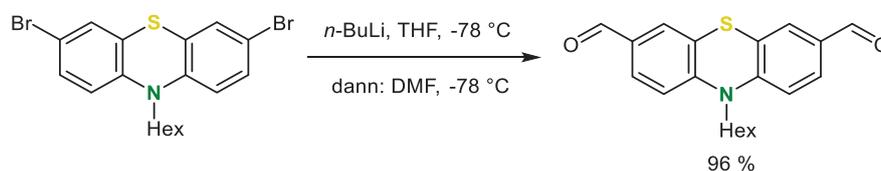
So wie über die Substituenten in der *N*-Position kann über die Substituenten in den  $\alpha$ -Positionen großen Einfluss auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften genommen werden. Unter den  $\alpha, \alpha'$ -disubstituierten *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen ist eine intensive Fluoreszenz eher die Ausnahme. Die Substituenten in den  $\alpha$ -Positionen haben einen stärkeren Einfluss auf die Redoxpotentiale als die Substituenten in der *N*-Position,<sup>[56]</sup> was unterschiedlich stark ausgeprägte Substituenteneffekte (Korrelation mit Hammett-Parametern)<sup>[106]</sup> zeigen. Nach einer Anpassung der Stöchiometrie bei der Lithiierung sind sowohl eine Monoiodierung<sup>[112]</sup> als auch eine Monoformylierung<sup>[66]</sup> in guter Ausbeute möglich. Außerdem führt die Borylierung mit Trimethylborat als Elektrophil in ebenfalls guter Ausbeute nach Umesterung mit Pinakol zu entsprechenden Boronsäureestern (Schema 22).<sup>[112]</sup>



**Schema 22.** Synthese von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin-Boronsäureestern.<sup>[112]</sup>

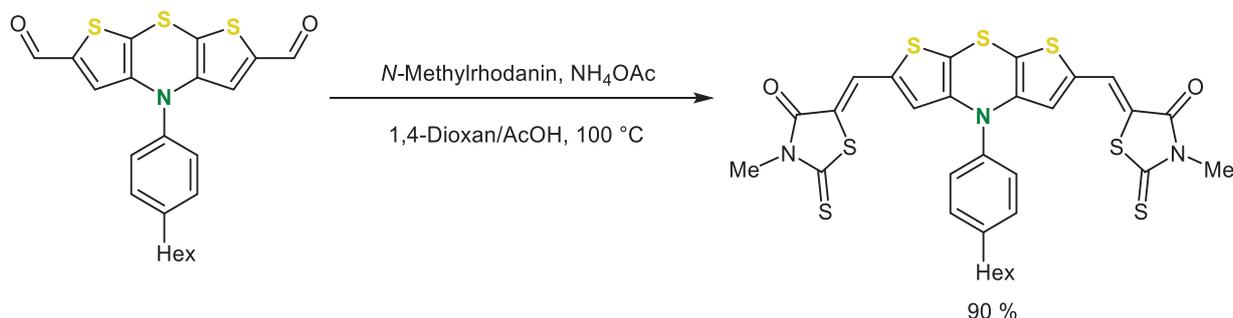
Im Vergleich zur Funktionalisierung von Phenothiazinen via Lithiierung wird ein Vorteil der Dithieno[1,4]thiazine klar. Da die vergleichsweise hohe  $\alpha$ -Acidität der Thieno-Einheiten eine

direkte und regioselektive Lithiierung ermöglicht, muss nicht wie bei Phenothiazinen eine vorangehende Bromierung für einen Brom-Lithium-Austausch vorgenommen werden (Schema 23).



**Schema 23.** Beispiel für die Funktionalisierung von Phenothiazinen via Lithiierung: Zur selektiven Lithiierung ist eine vorangehende Bromierung für einen Brom-Lithium-Austausch notwendig. Die Ausbeute liegt in derselben Größenordnung wie bei analog substituierten *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen.<sup>[109]</sup>

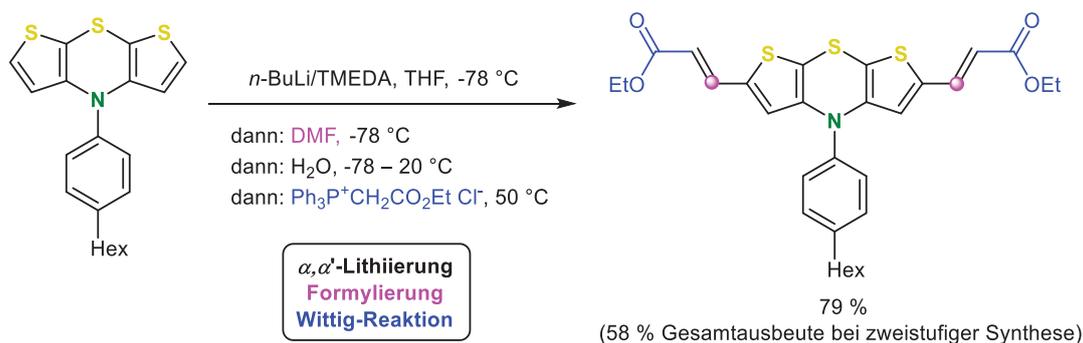
Da die Aldehyde Zugang zu einer mannigfaltigen Folgechemie eröffnen, ist die Synthese solcher mit hoher Ausbeute in Hinblick auf eine effiziente Synthese von hochfunktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen interessant. Zum Beispiel können ausgehend von Dithieno[1,4]thiazin-Aldehyden mit der Knoevenagel-Kondensation (Schema 24)<sup>[56]</sup> und der Wittig-Reaktion ausgedehntere  $\pi$ -Systeme und Dithieno[1,4]thiazin-Acceptor-Konjugate mit sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden.<sup>[66]</sup>



**Schema 24.** Synthese eines *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin-Diacceptor-Konjugats mittels Knoevenagel-Kondensation ausgehend vom Dialdehyd.<sup>[56]</sup>

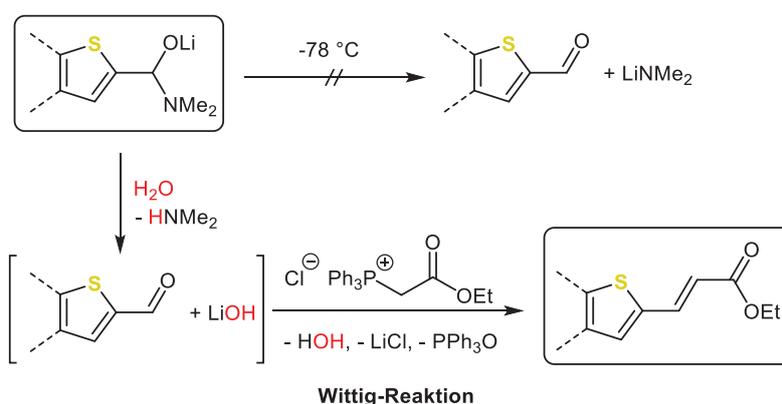
Auch Malononitril kann analog via Knoevenagel-Kondensation mit einer moderateren Ausbeute von 56 % als Acceptor-Substituent eingeführt werden.<sup>[113]</sup> Solche Dithieno[1,4]thiazin-Acceptor-Konjugate zeichnen sich durch anodisch verschobene Redoxpotentiale und stark bathochrom verschobene UV/vis-Absorptionsbanden mit Charge-Transfer-Charakter aus, die mit einer intensiven Farbe einhergehen. Schon die Aldehyde erscheinen tiefrot, mit via Knoevenagel-Kondensation implementierten stärkeren Acceptoren bilden sich tiefblaue Chromophore.<sup>[56,113]</sup> Im Falle der Wittig-Reaktion können Dithieno[1,4]thiazine auch ohne die Isolierung des Aldehyd-Intermediates im Sinne einer Ein-Topf-Reaktion funktionalisiert werden. Diese Pseudo-Fünfkomponentenreaktion war der schrittweisen Synthese nicht nur

wegen der verkürzten Präparationszeit, sondern auch wegen der gesteigerten Ausbeute überlegen (Schema 25).



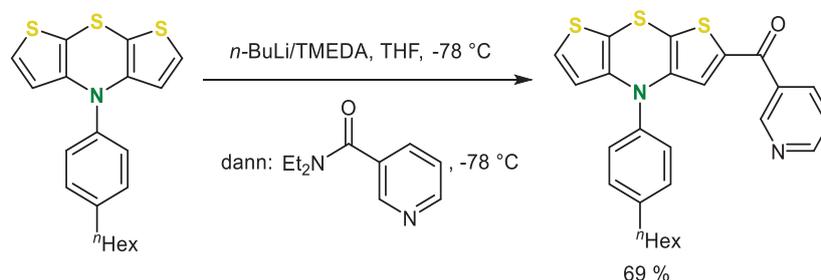
**Schema 25.** Pseudo-FünfkompONENTENSynthese von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen via Formylierungs-Wittig-Sequenz (C<sub>1</sub>-Baustein = ●).<sup>[66]</sup>

Der Schlüsselschritt der Formylierungs-Wittig-Sequenz, die Verkettung der Formylierung mit der Wittig-Reaktion, war inspiriert von einer Methode nach Schlosser.<sup>[114]</sup> Bei der Formylierung wird mit dem Lithiumorganyl und DMF als Elektrophil ein Lithiumhalbaminolat als Intermediat gebildet. Dieses ist bei tiefen Temperaturen stabil, wodurch der Aldehyd maskiert und vor dem Angriff von weiteren Lithiumorganylen geschützt wird. Beispielsweise Weinreb-Amide kommen in ähnlicher Weise für die Ketonsynthese zum Einsatz.<sup>[115]</sup> Nachdem aber durch die Zugabe von Wasser protoniert wurde, wird ein Halbaminol gebildet, das irreversibel in den Aldehyd und Dimethylamin zerfällt. Außerdem wird dabei Lithiumhydroxid gebildet. Somit sind bereits die Base und der Aldehyd für die Wittig-Reaktion vorhanden und es muss nur noch ein Phosphoniumsalz als Ylid-Precursor hinzugegeben werden. Das basische Milieu der Formylierung wird also für die Wittig-Reaktion weiter ausgenutzt (Schema 26).



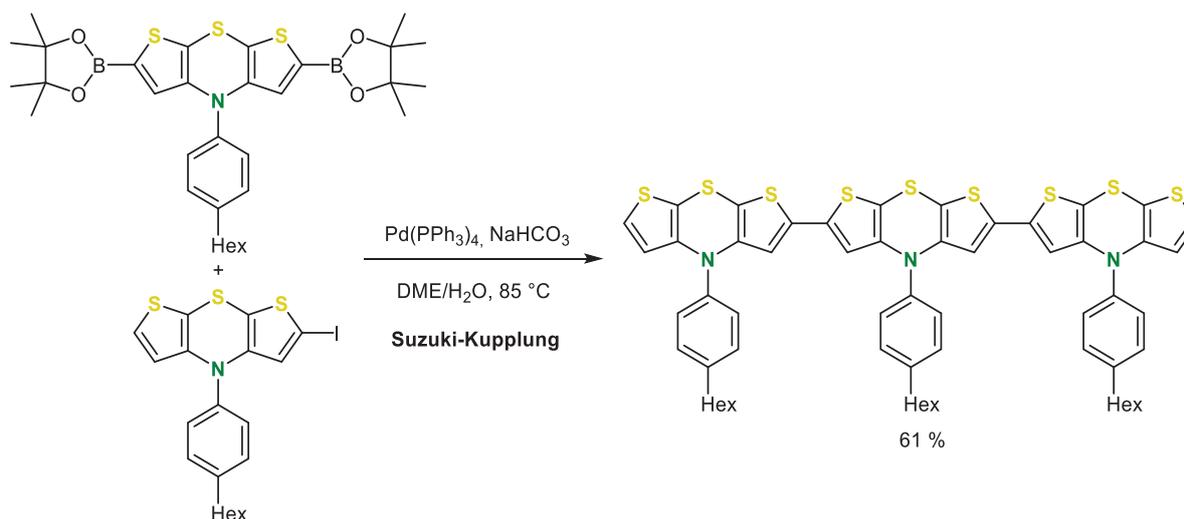
**Schema 26.** Schlüsselschritt bei der Formylierungs-Wittig-Sequenz: Durch die Protonierung des als Intermediat gebildeten Lithiumhalbaminolats durch Wasser werden der Aldehyd und Lithiumhydroxid gebildet, die wiederum als Ausgangsmaterialien für die im Ein-Topf-Verfahren angeschlossene Wittig-Reaktion dienen.<sup>[66,114]</sup>

Neben Aldehyden sind auch Ketone der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine in guten Ausbeuten mit geeigneten Amiden zugänglich, wie am Beispiel des Nicotinsäurediethylamids demonstriert wurde (Schema 27).<sup>[113]</sup>



**Schema 27.** Synthese eines *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin-Ketons.<sup>[113]</sup>

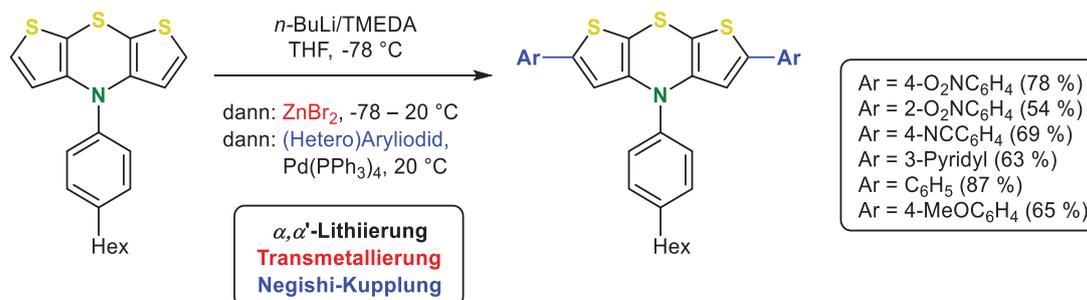
Nicht nur die Aldehyde bieten großes Synthesepotential, mit dem ein Zugang zu funktionalen Systemen angestrebt werden kann. Mit Kreuzkupplungsreaktionen, insbesondere den Palladium-katalysierten Varianten, können die *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine divers funktionalisiert werden. Auf den borylierten und halogenierten *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin aufbauend wurden mit der Suzuki-Kupplung<sup>[116]</sup> Oligomere<sup>[112]</sup> (Schema 28) und verbrückte Systeme<sup>[117]</sup> synthetisiert. Diese fluoreszieren im Gegensatz zu monomeren *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen intensiver und rotverschoben. Für Dithieno[1,4]thiazin-Oligomere und -Polymere wird eine Anwendung als *p*-Typ Halbleiter in der Organischen Elektronik diskutiert.<sup>[112]</sup>



**Schema 28.** Suzuki-Kupplung von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin-Bausteinen zur Synthese von Dithieno[1,4]thiazin-Oligomeren.<sup>[112]</sup>

Zur direkten Arylierung des Dithieno[1,4]thiazins ohne eine vorherige Borylierung oder Halogenierung eignet sich die Negishi-Kupplung.<sup>[118]</sup> Durch eine Transmetallierung auf Zinkbromid kann aus der lithiierten Dithieno[1,4]thiazin-Spezies ein Zinkorganyl erzeugt werden, das für

eine Funktionalisierung im Sinne einer Negishi-Kupplung genutzt werden kann. Mit Aryliodiden läuft die Reaktion bereits bei Raumtemperatur mit guter bis sehr guter Ausbeute ab. Neben elektronendonierenden können auch elektronenziehende (Hetero)Arylsubstituenten eingeführt werden (Schema 29). Außerdem werden *ortho*-Substituenten toleriert. Auch die Monosubstitution kann vorgenommen werden, indem die Stöchiometrie entsprechend angepasst wird.<sup>[65]</sup>



**Schema 29.** Ausgewählte direkte Diarylierungen von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen via Lithierungs-Lithium-Zink-Austausch-Negishi-Kupplung.<sup>[65]</sup>

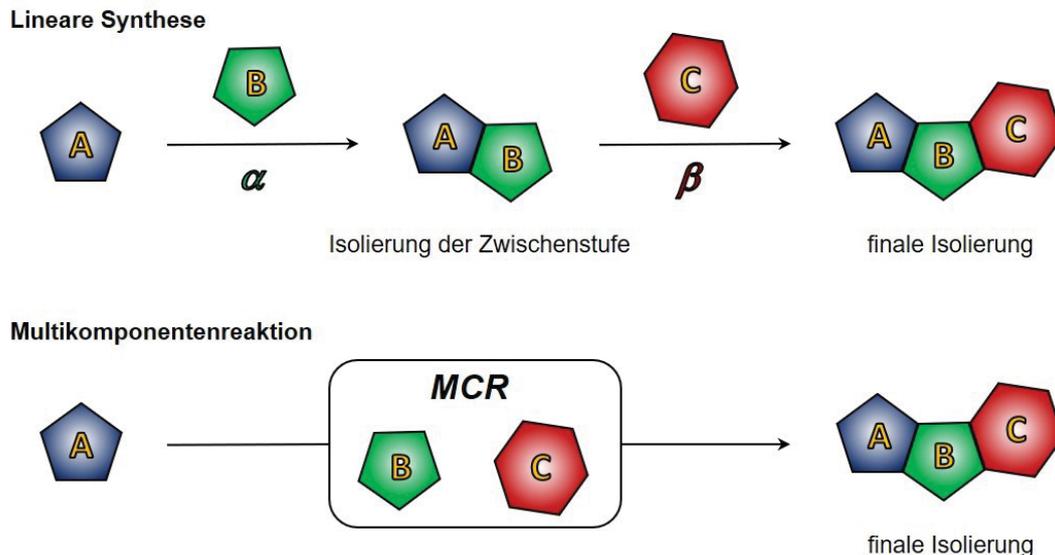
Da via (Hetero)Arylsubstitution ein breites Spektrum von Donoren und Acceptoren eingeführt werden kann, lassen sich die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften vielfältig einstellen. Dabei folgen besonders die arylierten Dithieno[1,4]thiazine einem klaren Trend, der sich beispielsweise in einer linearen Korrelation zwischen den Redoxpotentialen und den Hammett-Substituentenparametern widerspiegelt. Mit Donor-Substituenten verringert sich das Redoxpotential im Vergleich zum unsubstituierten Stammsystem, mit Acceptor-Substituenten steigt es an. Durch die Diarylierung verringert sich die Stabilisierung der durch Oxidation gebildeten Radikalkationen im Vergleich zum Stammsystem, sie liegt aber weiterhin auf einem relativ hohen Niveau. Zudem verschiebt sich die niederenergetischste Absorptionsbande mit steigender Acceptorstärke zu kleineren Übergangsenergien. Diese bathochrome Verschiebung zeigt sich augenscheinlich in der so adressierten Farbpalette, die sich von gelb über rot bis hin zu lila erstreckt.<sup>[65]</sup>

Insbesondere die schon durch vergleichsweise geringe strukturelle Änderungen (Schema 24) erzielten intensivierten und weit bathochrom verschobenen Absorptionsbanden der zusätzlich elektroaktiven *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine motivieren zur Untersuchung analoger *anti-anti* Isomere und zur Synthese von neuen *push-pull*-Chromophoren.

### 3.2.2 Synthesestrategie

Anknüpfend an die Funktionalisierung der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine sollten neue effiziente Synthesemethoden entwickelt werden, um einen schnellen und diversitätsorientierten Zugang zu substituierten *syn-syn* und *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazinen zu erlangen.

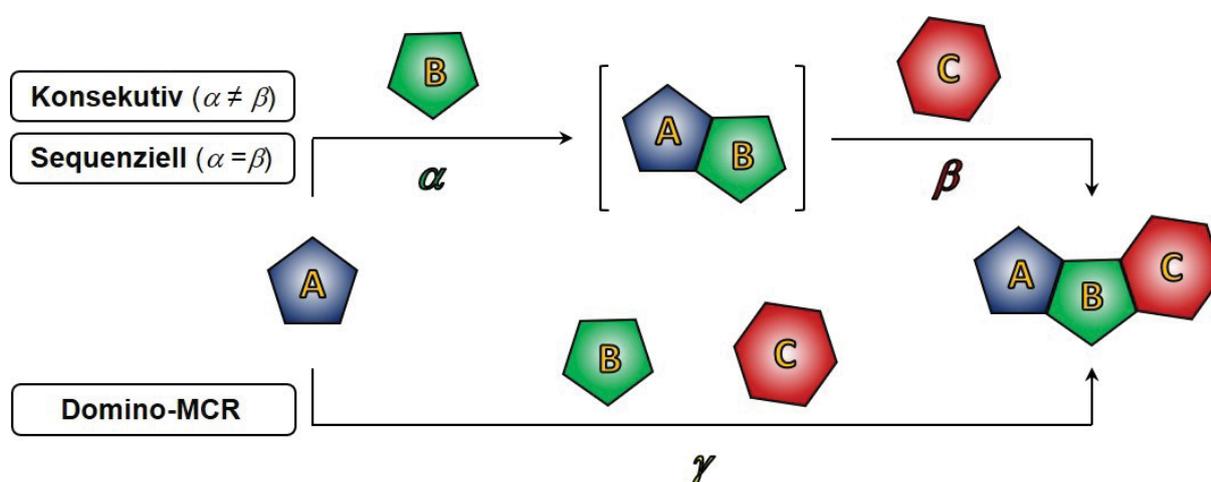
Eine möglichst ideale Synthese war also das Ziel. Per Definition nach Hendrickson aus dem Jahre 1975 darf eine ideale Synthese nur aus direkt zielführenden Reaktionen aufgebaut sein. Die finale Zielstruktur muss ohne Umwege mit jedem Schritt der Synthesesequenz aufgebaut werden.<sup>[119]</sup> Diese Definition der idealen Synthese umfasst also per se diejenigen Aspekte, die häufig unter den Begriffen Effizienz und Nachhaltigkeit zusammengefasst werden. Eine minimale Anzahl von Synthesestufen bei einer maximalen Atomökonomie ist dabei nur die eine Seite. Gleichzeitig soll die Synthese nicht nur eine maximale Ausbeute, sondern darüber hinaus umwelt- und ressourcenschonend, einfach, sicher, kostengünstig und möglichst universell sein.<sup>[120-124]</sup> Nicht nur eine beschleunigte, sondern auch eine ökologischere und ökonomischere Reaktionsführung im Vergleich zur konventionellen Synthese kann von Multikomponentenreaktionen (MCR) ermöglicht werden.<sup>[125]</sup> Im Gegensatz zu einer linearen Synthese, bei der die Komponenten in klar abgegrenzten Einzelschritten nacheinander miteinander verknüpft werden, finden bei MCR mehrere Verknüpfungen innerhalb eines Bruttoprozesses statt (Schema 30).



**Schema 30.** Vergleich zwischen einer linearen Synthese und einer MCR am Beispiel einer zweistufigen Synthesesequenz. Die Komponenten A – C werden bei der linearen Synthese in zwei individuellen Reaktionsschritten unter den Bedingungen  $\alpha$  und  $\beta$  verknüpft. Bei einer MCR gibt es formal nur eine einzige Bruttoprozession und die zugrundeliegenden verknüpfenden Reaktionen werden nicht durch Isolierungen unterbrochen.

MCR fassen also mehrere Syntheseschritte zusammen. Dabei wird das Produkt aus mindestens drei Komponenten aufgebaut, die sich im Endprodukt wiederfinden müssen. Somit ist die MCR eng mit dem Konzept der Ein-Topf-Synthese verwoben, weil alle Reaktionen im

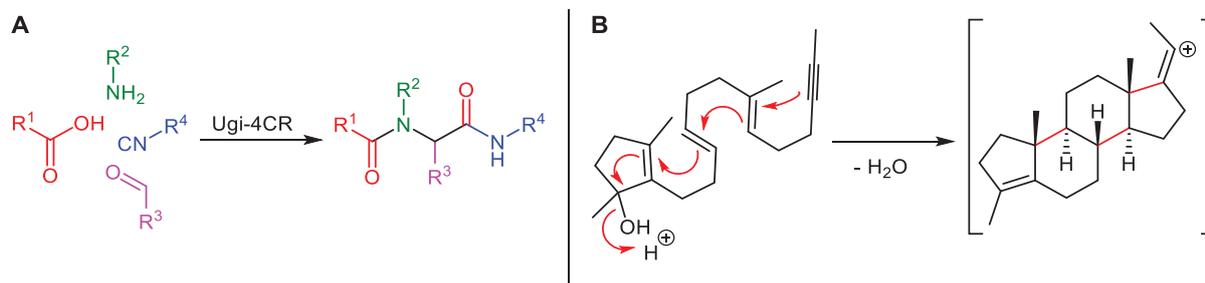
selben Reaktionsgefäß stattfinden. Vor diesem Hintergrund wird ein Vorteil der MCR gegenüber einer linearen Synthese deutlich. Müssen die Zwischenstufen bei einer linearen Synthese nach jedem Reaktionsschritt isoliert bzw. aufgearbeitet werden, reduziert sich die dafür zu leistende Arbeit bei einer MCR auf die Isolierung des finalen Reaktionsproduktes. Mithilfe von MCR können demnach potentiell Ressourcen, Arbeitszeit und somit auch Kosten eingespart werden, womit sie einer idealen Synthese näherkommen als die linearen Synthesen. Viele der Anforderungen an eine ideale Synthese werden von MCR eher erfüllt als von linearen Synthesen.<sup>[48]</sup> Aufgrund ihrer potentiell hohen Effizienz finden deshalb MCR Anwendung in der chemischen Industrie.<sup>[126]</sup> Eine MCR kann grundsätzlich auf drei Arten ablaufen – dominoartig, konsekutiv oder sequenziell (Schema 31).<sup>[125]</sup>



**Schema 31.** Die drei MCR-Typen am Beispiel einer zweistufigen Synthesesequenz mit den Komponenten A – C unter den Reaktionsbedingungen  $\alpha - \gamma$ . Bei der Domino-MCR liegen alle Komponenten von Anfang an gleichzeitig vor. Bei der sequenziellen MCR werden die Komponenten nacheinander in definierter Reihenfolge hinzugegeben und unter identischen Reaktionsbedingungen verknüpft. Die konsekutive MCR entspricht der sequenziellen, aber die Reaktionsbedingungen werden verändert.<sup>[125]</sup>

Liegen alle Komponenten von Beginn an vor und findet ihre Verknüpfung in einer genau definierten Reaktionskaskade ab, so handelt es sich um eine Dominoreaktion. Die einzelnen Elementarreaktionen, aus denen sich die Dominoreaktion zusammensetzt, sind immer die Konsequenz der vorherig gebildeten Reaktivität bzw. Funktionalität. Somit ist es in der Regel nicht möglich, Intermediate zu isolieren. Einer der populärsten und in vielen Variationen sehr breit angewendeten Vertreter der Dominoreaktionen ist die Ugi-Reaktion,<sup>[48]</sup> die bereits 1959 etabliert wurde.<sup>[127-128]</sup> Diese Vierkomponentenreaktion (4CR) dient zur Synthese von Peptid-ähnlichen Bisamiden, wobei ein Aldehyd, ein Isonitril, eine Carbonsäure und ein Amin als Komponenten eingesetzt werden (Schema 32A). Die modulare Natur der Ugi-4CR ermöglicht eine rapide, stark diversitätsorientierte Synthese von großen Substanzbibliotheken dieser Peptidmimetika, was für die Wirkstoffforschung von enormer Bedeutung ist.<sup>[48]</sup> An dieser Stelle sei betont, dass sich nicht jede Dominoreaktion pauschal für einen solchen diversitäts-

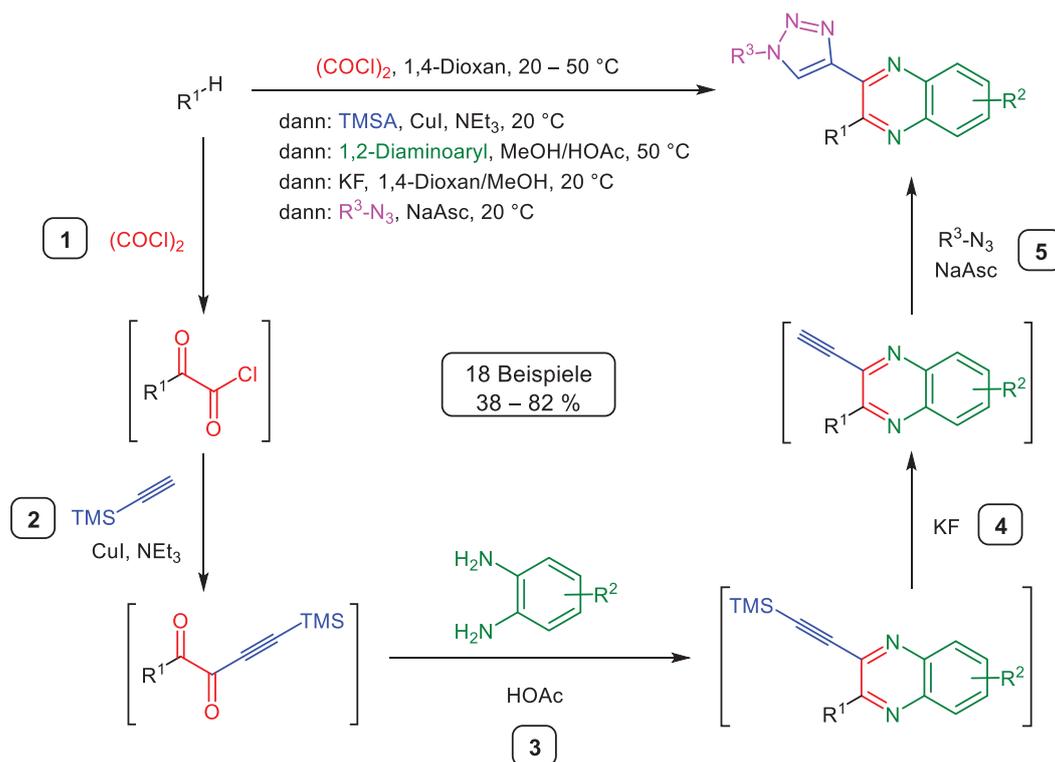
orientierten Ansatz eignet, denn es existieren auch unimolekulare Dominoreaktionen, die nicht zu den MCR zu zählen sind (Schema 32B).



**Schema 32.** (A) Die Ugi-4CR als Beispiel für eine Multikomponenten-Dominoreaktion; (B) idealisierter Schlüsselschritt der Progesteronsynthese nach Johnson<sup>[129]</sup> – die „Reißverschluss-Reaktion“<sup>[130]</sup> als Beispiel für eine unimolekulare Dominoreaktion.

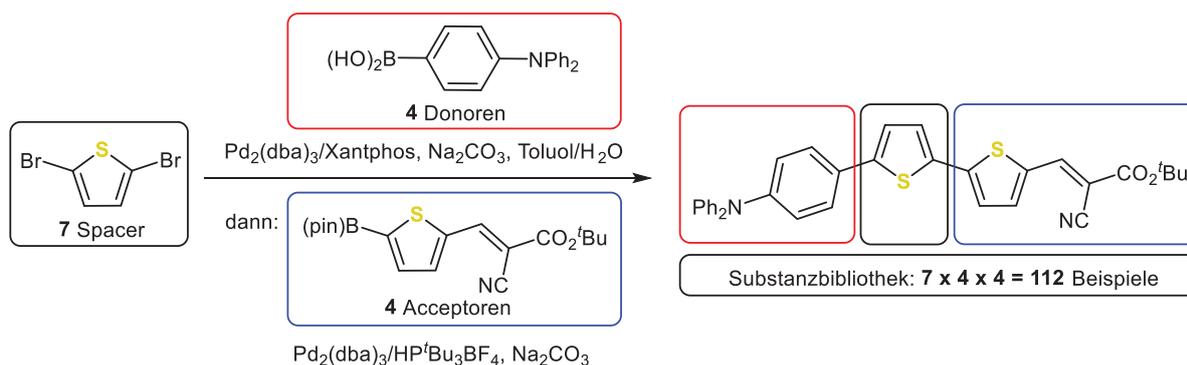
Die MCR-Synthese von Substanzbibliotheken und daraus abgeleitete Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind neben der Medizinischen Chemie auch für die Materialwissenschaften interessant. Der schnelle Zugang zu neuen und beispielsweise für die Anwendung in der Organischen Elektronik relevanten photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften ist von großem Interesse.<sup>[125]</sup> Via Ugi-4CR wurden Chromophor-Systeme für eine Untersuchung von photoinduziertem Elektronentransfer synthetisiert.<sup>[131]</sup>

Auch die anderen beiden MCR-Typen bieten die Möglichkeit, durch einen modularen, diversitätsorientierten Ansatz einen komplexen Strukturraum einfach zu erschließen. Werden die Komponenten in einer definierten Reihenfolge nacheinander verknüpft, liegt entweder eine sequenzielle oder konsekutive MCR vor. Bei einer sequenziell geführten MCR laufen alle Teilschritte unter identischen Reaktionsbedingungen ab. Diese werden bei konsekutiv geführten MCR jedoch bei jedem Teilschritt angepasst. Dadurch entsteht bei solchen MCR ein großes Entwicklungspotential. Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen bieten sich als Einstieg in vielfältigste Sequenzen an.<sup>[132]</sup> Basierend auf hauptsächlich konsekutiven MCR wurde in der Gruppe Müller die Synthese von funktionalen  $\pi$ -Systemen vorangetrieben. Unter anderem wurden Heterocyclen wie Chinoxaline,<sup>[133]</sup> Pyrazole<sup>[134]</sup> und Indolone<sup>[135]</sup> synthetisiert, die sich durch ungewöhnliche Fluoreszenzeigenschaften auszeichnen. Bei der Synthese der Chinoxaline handelt es sich um eine ringaufbauende Fünfkomponenten-Ein-Topf-Synthese, bei der exzellente Ausbeuten erzielt werden können. Die durchschnittliche Ausbeute pro Bindungsknüpfung von 85 – 97 % verdeutlicht die hohe Effizienz der Methode eindrucksvoll. Zu der hohen Effizienz trägt darüber hinaus die sequenzielle Kupferkatalyse bei. Dadurch dass der Katalysator sowohl die Castro-Alkinylierung im zweiten als auch die Meldal-Sharpless-Azid-Alkin-Cycloaddition im letzten Schritt katalysiert, werden Ressourcen eingespart (Schema 33).<sup>[133]</sup> Die sequenzielle Katalyse wurde mit MCR bereits vielfach zu effizienten Methoden kombiniert.<sup>[132,136]</sup>



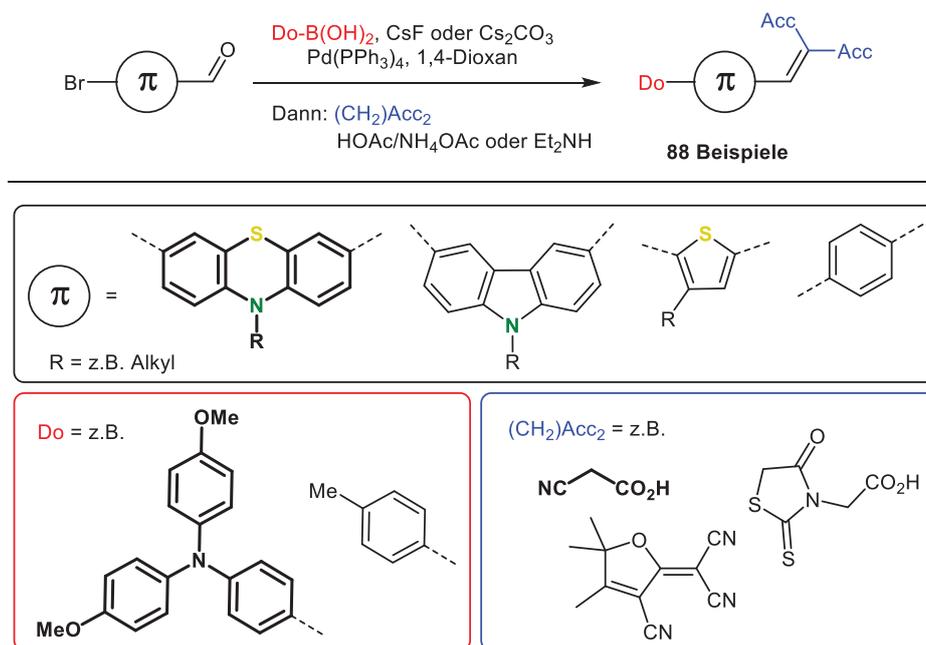
**Schema 33.** Konsekutive Fünfkomponenten-Ein-Topf-Synthese von Chinoxalinen. Nach einer initialen Friedel-Crafts-Acylierung (1), bei der ein  $\alpha$ -Ketosäurechlorid gebildet wird, findet eine Kupfer-katalysierte Castro-Kupplung statt (2). Das erhaltene 1,2-Diketon kondensiert dann mit dem 1,2-Diaminoaryl zum Chinoxalin (Hinsberg-Cyclisierung, 3). Dieses wird in zwei weiteren Schritten, einer Fluorid-vermittelten Desilylierung (4) und einer Kupfer-katalysierten Meldal-Sharpless-Azid-Alkin-Cycloaddition (5), um einem Triazolsubstituenten erweitert.<sup>[133]</sup>

Neben diesen ringaufbauenden *de-novo*-MCR-Synthesen wurden aber auch Ansätze zur Generierung von funktionalen  $\pi$ -Systemen verfolgt, bei denen nach dem Baukasten-Prinzip einzelne  $\pi$ -Systeme miteinander kombiniert werden. Dieser eigentlich aus der kombinatorischen Chemie stammende Lösungsansatz für die schnelle Synthese von großen Substanzbibliotheken,<sup>[55]</sup> beschleunigt per MCR, eignet sich hervorragend für die Optimierung von Sensibilisatoren für Organische Solarzellen (z.B. DSSC). Die Optimierung dieser ist ein Multiparameterproblem, dem mit großen Datenmengen entgegengekommen werden kann. Eine beeindruckende 112 Sensibilisatoren umfassende Substanzbibliothek wurde mit einer sequenziell katalysierten Suzuki-Kupplungs-Sequenz (Schema 34) angelegt und die DSSC-Performance untersucht. Dass dabei keine statistisch relevante Korrelation zur Kombination der Synthesebausteine gefunden werden kann, hebt die Notwendigkeit der Synthese und Charakterisierung von möglichst vielen Systemen hervor.<sup>[137]</sup>



**Schema 34.** Kombinatorische Dreikomponenten-Ein-Topf-Synthese durch sequenzielle Suzuki-Kupplung.<sup>[137]</sup>

Vor diesem Hintergrund wurde von Meyer eine Ein-Topf-Synthese für Phenothiazin-DSSC-Chromophore entwickelt. Mit dieser konsekutiven Dreikomponenten-Kupplungs-Kondensations-Sequenz können orthogonal funktionalisierte Phenothiazine sowie andere  $\pi$ -Systeme effizient umgesetzt werden. Insgesamt wurden 88 Beispiele synthetisiert. Zunächst werden dabei Donoren (Do) via Suzuki-Kupplung, dann Acceptoren (Acc) via Knoevenagel-Kondensation eingeführt (Schema 35).<sup>[138]</sup>



**Schema 35.** Konsekutive Dreikomponenten-Kupplungs-Kondensations-Sequenz nach Meyer. Hervorgehoben sind diejenigen Komponenten, aus denen der Chromophor mit der besten DSSC-Performance hervorging.<sup>[138]</sup>

Auch die bereits dargestellte Funktionalisierung der Dithieno[1,4]thiazine konnte teilweise mithilfe von Ein-Topf-Verfahren realisiert werden (siehe Kapitel 3.2.1).<sup>[65-66]</sup>

Die angestrebte Methode für eine schnelle und diversitätsorientierte weitergehende

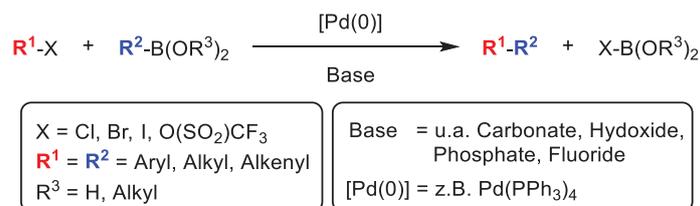
Funktionalisierung der Dithieno[1,4]thiazine sollte in Anbetracht der damit einhergehenden Vorteile ebenfalls ein Ein-Topf-Verfahren sein.

### 3.2.2.1 Literaturübersicht zur Suzuki-Kupplung

Besonders die Suzuki-Kupplung<sup>[116]</sup> hatte sich als geeignete Methode zur C-C-Bindungs-knüpfung in vielen Ein-Topf-Verfahren herauskristallisiert, um konjugierte  $\pi$ -Systeme nach dem Baukasten-Prinzip aufzubauen.<sup>[65-66,132]</sup>

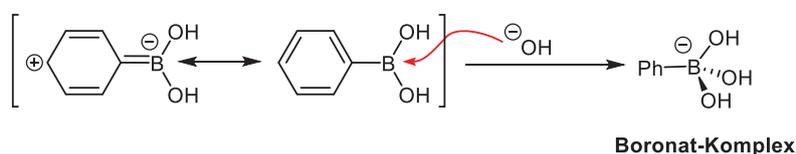
Die Suzuki-Kupplung, auch unter dem Namen Suzuki-Miyaura-Kupplung bekannt, zählt zu den Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.<sup>[116]</sup> Die herausragende Rolle der Kreuzkupplungen für die präparative Chemie wurde 2010 mit dem Nobelpreis gewürdigt.<sup>[139]</sup> Nach den beiden Preisträgern Heck und Negishi sind bedeutsame Kupplungen benannt.<sup>[118,140]</sup> Der dritte Preisträger war Suzuki selbst, geehrt für seine Arbeiten an der Suzuki-Kupplung, die heute eine der wichtigsten Methoden zur  $sp^2$ - $sp^2$ -Bindungsknüpfung von Aromaten ist.<sup>[141]</sup> Dies ist auf die hohe Selektivität, die Toleranz von vielen funktionellen Gruppen sowie Lösungsmitteln und die häufig milden Reaktionsbedingungen bei Suzuki-Kupplungen zurückzuführen. Daher kann die Suzuki-Kupplung als verlässliche Methode zur Kupplung eines breiten Substratspektrums herangezogen werden.<sup>[116]</sup> Zum Beispiel die Postmodifikation von komplexen Peptiden ist möglich.<sup>[142]</sup> Darüber hinaus eignet sich die Suzuki-Kupplung für industrielle Anwendungen.<sup>[143]</sup> Obwohl die Reaktion bereits intensiv untersucht worden ist, ist sie bis heute Gegenstand andauernder Forschungen. Dabei wurden neben Palladium auch andere Übergangsmetalle für die Suzuki-Kupplung eingesetzt. Palladiumkatalysatoren kommt aber nach wie vor die größte Bedeutung zu.<sup>[144]</sup>

Die Suzuki-Kupplung verläuft nach dem für Kreuzkupplungen typischen Katalysezyklus aus einer Abfolge aus Oxidativer Addition, Transmetallierung und Reduktiver Eliminierung. Über die Oxidative Addition und die Transmetallierung werden die beiden Kupplungspartner dem Palladium-katalysierten Kupplungszyklus zugeführt. Einer der Kupplungspartner muss also zu Oxidativen Addition an die katalytisch aktive Palladiumspezies, der andere muss zur Transmetallierung auf jene befähigt sein. Für die Oxidative Addition eignen sich unter anderem die Halogenide (Iodide, Bromide, Chloride) und Pseudohalogenide (z. B. Triflate) von (Hetero)Arylen, Alkenylen oder Alkylen. Für die Transmetallierung werden Boronsäuren und Boronsäureester von ebenfalls (Hetero)Arylen, Alkenylen oder Alkylen eingesetzt. Einer der am häufigsten eingesetzten Palladiumkatalysatoren ist Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0). Außerdem ist stets eine nucleophile Base als Additiv erforderlich. Üblich sind Carbonat-, Hydroxid-, Phosphat- und Fluoridbasen (Schema 36).<sup>[116,145]</sup>



**Schema 36.** Bruttoreaktionsgleichung einer Suzuki-Kupplung.<sup>[116,145]</sup>

Die nucleophilen Basen dienen zur Aktivierung der Boronsäuren und Boronsäureester für die Transmetallierungsreaktion, da diese Elektronenmangelverbindungen mit einer eher inerten Bor-Kohlenstoffbindung sind. Dabei bilden sich Boronate, deren antibindender Charakter der Bor-Kohlenstoffbindung größer ist. Dadurch wird die Transmetallierung von Bor auf Palladium begünstigt (Schema 37).<sup>[116]</sup>

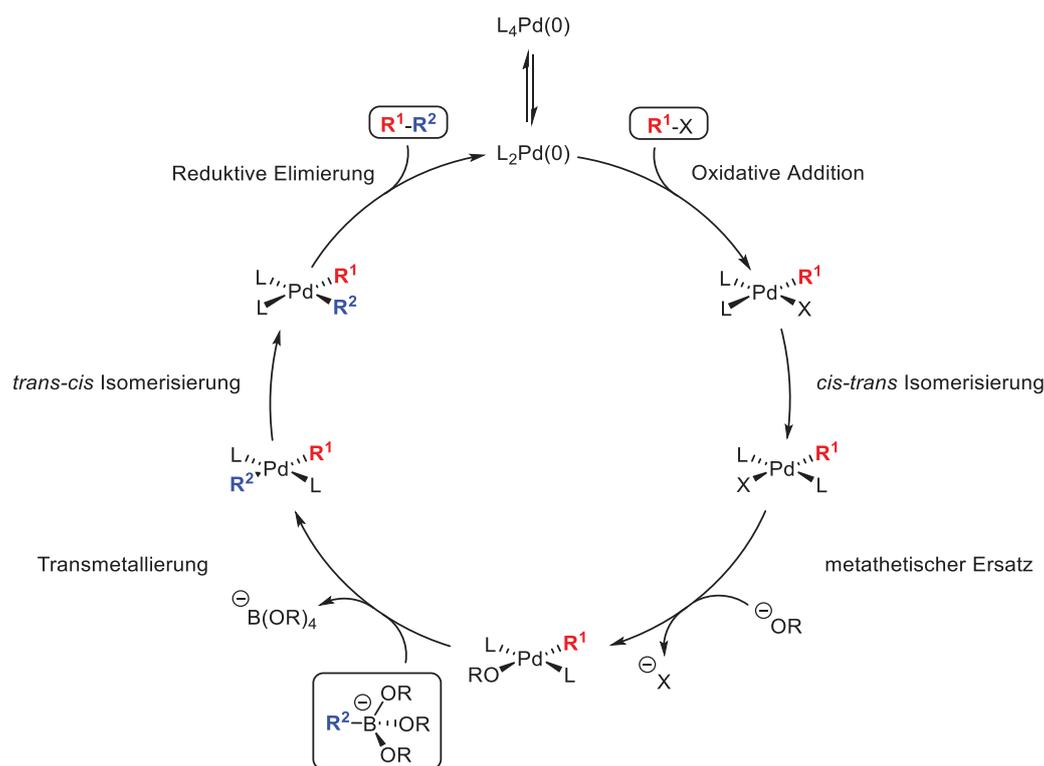


**Schema 37.** Aktivierung der *B-C*-Bindung für die Transmetallierung durch die Bildung eines Boronat-Komplexes am Beispiel von Phenylboronsäure und einer Hydroxid-Base. Der stärker bindende Charakter der *B-C*-Bindung im Vergleich zum *at*-Komplex wird anhand einer ausgewählten mesomeren Grenzstruktur im Rahmen der Valenzbindungstheorie veranschaulicht. Die Stabilisierung der ungünstigen Sechs-Valenzelektronenkonfiguration des Boratoms führt zu einem Anstieg der *B-C*-Bindungsenthalpie. Im *at*-Komplex liegt das Boratom hingegen bereits in der günstigen Acht-Valenzelektronenkonfiguration vor und somit sinkt die *B-C*-Bindungsenthalpie.

Die Wahl der Base muss häufig an die Reaktionsbedingungen und die Substrate angepasst werden. Da die Base zwingend nucleophil sein muss, können Konkurrenzreaktionen mit elektrophilen funktionellen Gruppen, beispielsweise die Verseifung von Estern, stattfinden. In solchen Fällen hat sich der Einsatz von nur schwach nucleophilen Basen wie Phosphaten und Fluoriden bewährt. Aus diesem Grund wurde Cäsiumfluorid als Base in der Kupplungs-Kondensations-Sequenz von Meyer eingesetzt. Die Produkte dieser Sequenz enthielten unter anderem aktivierte, basensensitive Michael-Systeme (Schema 35).<sup>[138]</sup>

Der postulierte Mechanismus der Suzuki-Kupplung ist nicht vollständig verstanden, wurde aber bereits in weiten Teilen aufgeklärt. Daher gibt der im Folgenden dargestellte Mechanismus den Katalysezyklus der Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung wieder, der im Allgemeinen angenommen wird (Schema 38).<sup>[116]</sup> Eingeleitet wird dieser Zyklus mit der Oxidativen Addition an den Katalysator. Dabei muss das Palladium in der Oxidationsstufe 0 vorliegen und freie Koordinationsstellen besitzen. Liegt das Palladium wie zum Beispiel im Palladium(II)acetat nicht in der Oxidationsstufe 0 vor, muss die Reduktion *in situ* stattfinden. Wegen der in der Regel niedrigeren Preise und höheren Lagerstabilitäten werden als Katalysator oft solche Palladium(II)-Verbindungen eingesetzt. In vielen Katalysatoren, die

Palladium(0)-Komplexe sind, liegt das Palladium durch tetraedrische Vierfachkoordination in der günstigen 18-Valenzelektronenkonfiguration vor. Durch die Dissoziation von zwei Liganden wird eine ungünstigere und damit reaktivere 14-Valenzelektronenkonfiguration mit freien Koordinationsstellen für die Oxidative Addition erreicht. Noch reaktiver ist die 12-Valenzelektronenkonfiguration mit nur einem Liganden. Aus diesem Grund eignen sich besonders sterisch anspruchsvolle Liganden, die wegen größeren sterischen Wechselwirkungen leichter koordinativ nicht abgesättigte Palladium-Komplexe ausbilden. Dies führt zu einer Beschleunigung der Oxidativen Addition. Unter anderem hat sich Tri-*tert*-butylphosphan als ein solcher Ligand etabliert.<sup>[146]</sup> Häufig ist die Oxidative Addition geschwindigkeitsbestimmend. Durch die Oxidative Addition bildet sich ein Palladium(II)-Komplex. Ausgehend von der ungünstigen 14-Valenzelektronenkonfiguration wird die für Palladium(II) sehr günstige 16-Valenzelektronenkonfiguration mit quadratisch-planarer Komplexgeometrie erreicht. Die Oxidative Addition verläuft häufig *cis*-selektiv. Nach einer *cis/trans*-Isomerisierung findet die Transmetallierung vom zuvor mit der Base gebildeten Boronatkomplex (siehe Schema 37) auf den Palladium(II)-Komplex statt.<sup>[116]</sup>



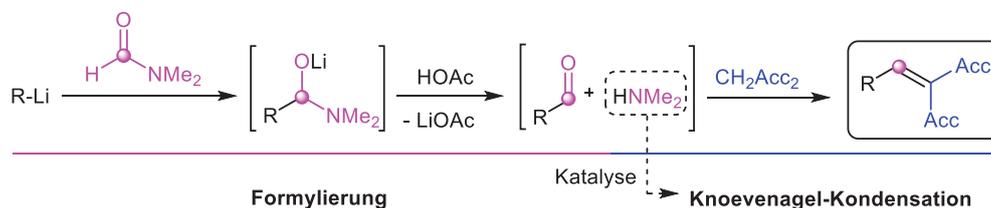
**Schema 38.** Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung am Beispiel eines vom Ligand L vierfach koordinierten Palladium(0)katalysators und einer Alkoxidbase.

Eine zusätzliche Beschleunigung der Transmetallierung durch einen metathetischen Ersatz durch die Base am Palladium wird ebenfalls diskutiert und erklärt, warum ein zweites Äquivalent der Base benötigt wird. Dieser metathetische Ersatz erhöht die Elektrophilie der

Palladium(II)-Spezies. Die beiden via Transmetallierung und Oxidativer Addition auf das Palladium übertragenen Organyle werden schließlich nach einer *trans/cis*-Isomerisierung durch eine Reduktive Eliminierung gekuppelt. Dabei wird das Palladium in der Oxidationsstufe 0 regeneriert und der Katalysezyklus ist somit abgeschlossen.<sup>[116]</sup>

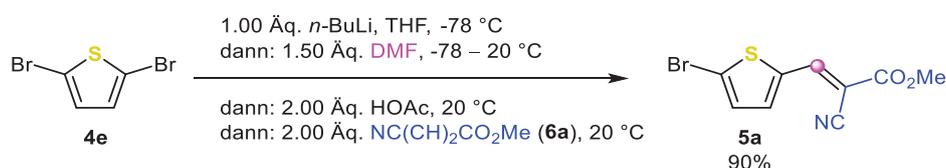
### 3.2.3 Entwicklung von Ein-Topf-Verfahren zur Funktionalisierung von Thiophenen

Da sich die Lithiierung ausgezeichnet für die Funktionalisierung der Dithieno[1,4]thiazine eignet (Kapitel 3.2.1),<sup>[65-66]</sup> sollten darauf basierende Ein-Topf-Sequenzen entwickelt werden. Die Acceptor-Substitution von Thiophenen und insbesondere *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen war bereits in einem Ein-Topf-Verfahren mit einer Lithiierungs-Formylierungs-Knoevenagel-Sequenz (*LiForK*) mit guten Ausbeuten möglich.<sup>[113]</sup> Dabei wurde die Formylierungs-Wittig-Sequenz nach Schlosser<sup>[114]</sup> (Schema 26) abgewandelt. Anstatt die Basizität des bei der Formylierung intermediären Aminolats auszunutzen, wurde durch Abpuffern mit Essigsäure stöchiometrisch Dimethylamin generiert. Da Dimethylamin Knoevenagel-Kondensationen katalysieren kann,<sup>[147]</sup> lief eine schnelle Kondensation schon bei Raumtemperatur ohne weiteren Zusatz eines Organokatalysators ab. Dementsprechend wurde DMF zweifach genutzt – als C<sub>1</sub>-Baustein in der Formylierung und als Precursor für den Organokatalysator in der Knoevenagel-Kondensation (Schema 39).



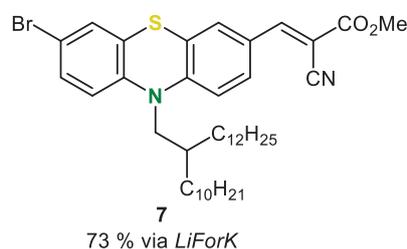
**Schema 39.** Zweifache Verwendung von DMF in der *LiForK*-Sequenz (R = z.B. 2-Thienyl) – C<sub>1</sub>-Baustein (= ◊) der Formylierung und Precursor des Organokatalysators.

Die hohe Effizienz der *LiForK*-Sequenz konnte anhand der exzellenten Ausbeute von 90 % der Acceptor-Substitution von 2,5-Dibromthiophen (**4e**) verdeutlicht werden und bedurfte daher keiner weiteren Optimierung (Schema 40). Das synthetisierte 2-Acceptor-5-bromthiophen **5a** ist ein wertvoller Synthesebaustein mit breitem Anwendungspotential unter anderem in DSSC-Chromophoren.<sup>[137]</sup>



**Schema 40.** Dreikomponenten-Synthese des Acceptor-substituierten Thiophens **5a** via *LiForK* (C<sub>1</sub>-Baustein = ◊).

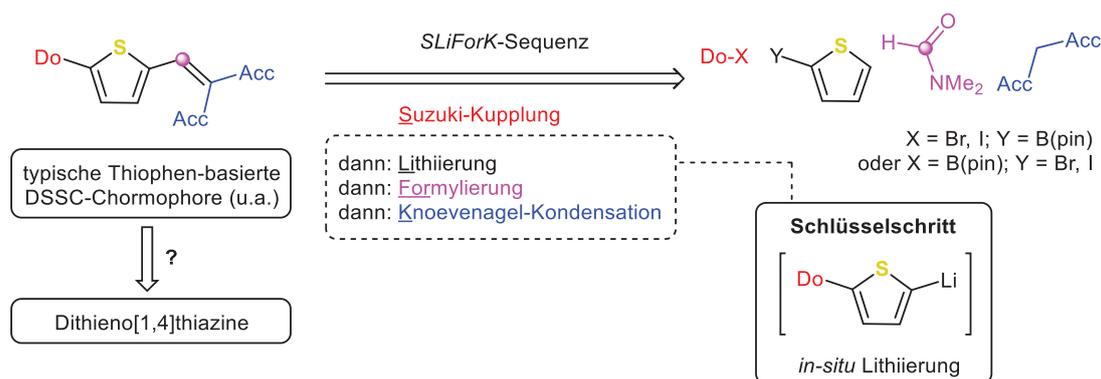
Die *LiForK*-Sequenz liefert darüber hinaus mit einer sehr guten Ausbeute von 73 % den potentiell für die Synthese von Phenothiazin-basierten DSSC-Chromophoren<sup>[138]</sup> ebenso wertvollen Baustein **7** (Abbildung 46).



**Abbildung 46.** Via *LiForK*-Sequenz synthetisiertes Acceptor-substituiertes Phenothiazin **7**.

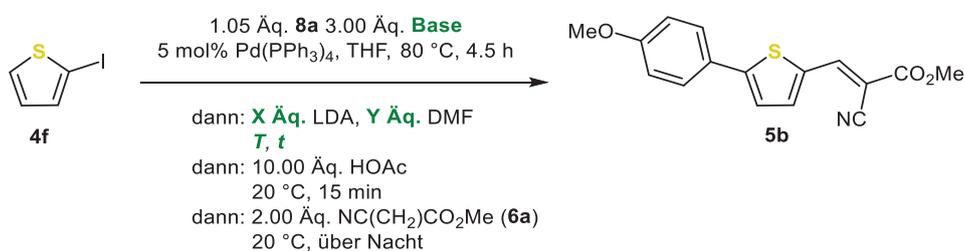
Die Synthesen der als Ausgangsmaterialien benötigten Phenothiazin-Dibromide sind bereits etabliert und im Multigramm-Maßstab realisierbar.<sup>[138,148]</sup> Demnach könnte die *LiForK*-Sequenz eine effiziente Methode beispielsweise zur Synthese von Phenothiazin-DSSC-Chromophoren darstellen. Dies betont das große Potential der *LiForK*-Sequenz, das wahrscheinlich weit über die Funktionalisierung von Thiophen hinausgeht.

Um jedoch die Diversität der Dithieno[1,4]thiazine zu maximieren, wurde eine Synthese anvisiert, mit der auch unsymmetrische Funktionalisierungen realisiert werden können. Obwohl sehr viele *de-novo* Ein-Topf-Synthesen von Thiophenen bekannt sind,<sup>[31]</sup> sind nur wenige Ein-Topf-Verfahren bekannt, mit denen Thiophene unsymmetrisch funktionalisiert werden können. Dabei handelt es sich um sequenzielle Funktionalisierungen via Suzuki-Kupplung (Schema 34),<sup>[137]</sup> Dilithiierung mit elektrophiler Abfangreaktion<sup>[149]</sup> oder CH-Arylierung.<sup>[150]</sup> Die Verkettung einer Kreuzkupplung mit einer Lithiierung und einer darauf folgenden elektrophilen Abfangreaktion war ein neuer Ansatz zur Erschließung von Thiophen-basierten Chromophoren, der von der retrosynthetischen Analyse von typischen DSSC-Chromophoren<sup>[21]</sup> inspiriert war. Diese sind sehr häufig aus Thiophen-Donor-Acceptor-Konjugaten aufgebaut. Die Donoren werden in der Regel per Kreuzkupplung, die Acceptoren in einem späteren Schritt nach einer Formylierungsreaktion per Knoevenagel-Kondensation eingeführt.<sup>[151-152]</sup> Die Verkettung der *LiForK*-Sequenz mit einer Kreuzkupplung sollte diese mehrstufigen und daher aufwändigen Synthesen zusammenfassen, beschleunigen und damit effizienter gestalten. War die Negishi-Kupplung zur effizienten Arylierung der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine geeignet,<sup>[65]</sup> ließ sie sich jedoch nur bedingt mit der *LiForK*-Sequenz verketteten.<sup>[113]</sup> Die Wahl der Kreuzkupplung fiel vor dem Hintergrund ihrer Universalität (siehe Kapitel 3.2.2) also auf die Suzuki-Kupplung (Schema 41).



**Schema 41.** Retrosynthetische Analyse von typischen Thiophen-basierten DSSC-Chromophoren im Sinne einer Vierkomponenten-*SLiForK*-Sequenz. Schlüsselschritt der Verkettung der *LiForK*-Sequenz mit der *SLiForK*-Sequenz ist die *in situ* Lithiierung nach der Suzuki-Kupplung (C<sub>1</sub>-Baustein = ●).

Zunächst wurde die *SLiForK*-Sequenz an einem Testsystem erprobt und optimiert. Als Thiophenkomponente diente 2-Iodthiophen (**4f**), als Donorkomponente diente 4-Anisylboronsäurepinakolester (**8a**). Die Acceptorkomponente wurde wie bei der *LiForK*-Sequenz (Schema 40) gewählt, womit ein Fokus auf funktionelle Chromophore gelegt werden sollte. Aus den Optimierungsstudien zur Verkettung der Negishi-Kupplung mit der *LiForK*-Sequenz war bereits bekannt, dass Lithiierung und Formylierung im Sinne einer Dreikomponenten-Dominoreaktion geführt werden können. Dazu werden Lithiumdiisopropylamid (LDA) und DMF gleichzeitig zur Thiophenkomponente gegeben, wodurch die Reaktionszeit verkürzt werden kann.<sup>[113]</sup> Das optimierte Testsystem ist in Schema 42 aufgeführt. Bei der Optimierung wurde primär nach einer geeigneten Kombination der Basen für die Suzuki-Kupplung und die Lithiierung gesucht, die eine effiziente *in situ* Lithiierung ermöglichen. Gleichzeitig sollten die Reaktionsbedingungen der *LiForK*-Sequenz möglichst beibehalten werden. Als Lösungsmittel wurde daher in Hinblick auf die durchlaufene *in situ* Lithiierung das koordinierende THF ausgewählt. Mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) wurde zunächst ein relativ einfacher Standardkatalysator verwendet.



**Schema 42.** Testsystem für die *SLiForK*-Sequenz und zu optimierende Reaktionsparameter (grün).

Bei der Optimierung wurden daher die Basen der Suzuki-Kupplung und der Lithiierung variiert. Außerdem wurden die Äquivalente der Basen, die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur bei der Lithiierung variiert (Tabelle 10).

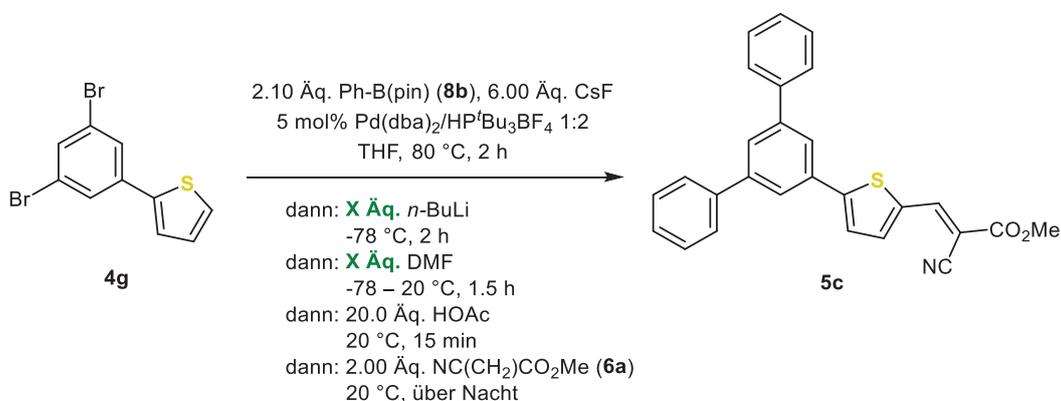
**Tabelle 10.** Optimierung *SLiFork*-Sequenz mit Fokus auf die *in situ* Lithiierung. Die vielversprechendsten Reaktionsbedingungen sind grün hervorgehoben.

Eintrag	Suzuki-Kupplung		Lithiierung und Formylierung		Ausbeute <b>5b</b> <sup>a</sup> [%]
	Base	<i>t</i> [h]	<i>T</i> [°C]	Äq. LDA /DMF	
1	CsF	2	-78 – 0	3/3	22
2	CsF	3	0 – 20	3/3 <sup>b</sup>	20
3	CsF	2.5	-78 – 20	4/4	26
4	CsF <sup>c</sup>	3	0 – 20	3/-	13
5	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	1.5	0 – 20	3/-	Spuren
6	NaO <sup>t</sup> Bu	1.5	-78 – 20	4/4	63
7	CsF	3.5	-78 – 20	-/4 <sup>d</sup>	66

a) Isoliert nach säulenchromatographischer Reinigung; b) Zugabe von 3.00 Äq. TMEDA; c) DMF statt THF als Lösungsmittel eingesetzt, Suzuki-Kupplung bei 100 °C; d) 4.00 Äq. *n*-BuLi statt LDA, DMF nach 2 h Lithiierung zugegeben.

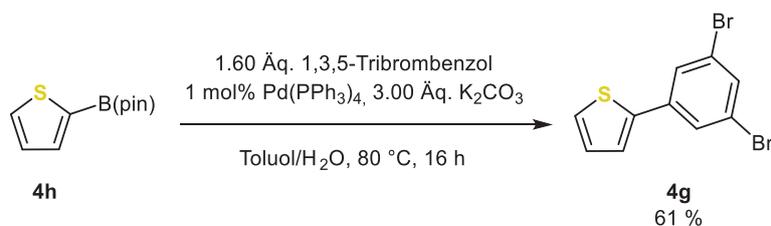
Zu Beginn wurde Cäsiumfluorid als Base für die Suzuki-Kupplung eingesetzt, da mit diesem bei der Verkettung einer Suzuki-Kupplung mit einer Knoevenagel-Kondensation in einem Eintopf-Verfahren gute Ergebnisse erzielen wurden.<sup>[138]</sup> In Kombination mit drei Äquivalenten LDA für die *in situ* Lithiierung konnte bereits eine vielversprechende Ausbeute von 22 % von **5b** erhalten werden (Tabelle 10, Eintrag 1). Durch die Erhöhung der Äquivalente von LDA und DMF sowie der Reaktionstemperatur und -zeit oder durch die Zugabe von TMEDA konnte nur ein sehr geringer Einfluss auf die Ausbeute genommen werden (Tabelle 10, Einträge 2 und 3). Dünnschichtchromatographisch konnte stets eine unvollständige Formylierung nachgewiesen werden. Die Vermutung, dass es sich bei der *in situ* Lithiierung um den Schlüsselschritt handelt, schien sich zu bestätigen. Bei der Maximierung der Äquivalente von DMF, indem DMF als Lösungsmittel verwendet wurde, halbierte sich die Ausbeute von **5b** (Tabelle 10, Eintrag 4). Die Idee war, auf diese Weise eventuell auftretende diffusionskontrollierte Nebenreaktionen mit dem Thienyllithium zu unterdrücken. Da in DMF als Lösungsmittel ein Wechsel von Cäsiumfluorid zu Cäsiumcarbonat als Base für die Suzuki-Kupplung aber zu nahezu keinem Umsatz bei der Formylierung führte (Tabelle 10, Eintrag 5), wurden keine weiteren Optimierungen in DMF durchgeführt. Der Einsatz von Natrium-*tert*-butoxid in THF erbrachte schließlich mit 63 % Ausbeute ein vielversprechendes Resultat (Tabelle 10, Eintrag 6). Mit der Kombination aus Cäsiumfluorid für die Suzuki-Kupplung und *n*-Butyllithium statt LDA für die *in situ* Lithiierung wurde eine sehr gute Ausbeute von 66 % erhalten. Die Formylierung und die

Lithiierung konnten so zwar nicht mehr als Dominoreaktion geführt werden, aber die Ausbeute erhöhte sich geringfügig (Tabelle 10, Eintrag 7). Bei einer Ausbeute von 66 % von **5b** beträgt die mittlere Ausbeute pro Bindungsknüpfung 87 %, bei einer Ausbeute von 63 % liegt sie bei 86 %. Dies verdeutlicht nicht nur, dass die *SLiForK*-Sequenz tatsächlich mit einer sehr guten Ausbeute realisierbar ist, sondern auch, dass sich zwei Varianten für weitere Optimierungsstudien anbieten (Tabelle 10, Einträge 6 und 7). Statt die beiden Varianten anhand der Synthese von **5b** weiter zu untersuchen, wurde ein neues Testsystem konzipiert. Die angestrebte *SLiForK*-Sequenz sollte gleichzeitig hohe Ausbeuten liefern und eine hohe Universalität durch einen modularen Charakter aufweisen. Damit wäre eine diversitätsorientierte Ein-Topf-Synthese gegeben. Im neuen Testsystem sollte im ersten Schritt der Sequenz eine zweifache Suzuki-Kupplung stattfinden (*S<sup>2</sup>LiForK*-Sequenz, Schema 43).



**Schema 43.** Testsystem für die *S<sup>2</sup>LiForK*-Sequenz und zu optimierende Reaktionsparameter (grün) am Beispiel der Basenkombination CsF/*n*-BuLi. Die Basenkombination NaO<sup>t</sup>Bu/LDA ist zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Einerseits könnte so ein weiterer Diversitätspunkt eingeführt werden, andererseits sollte die Robustheit der *in situ* Lithiierung überprüft und eine Substratspezifität ausgeschlossen werden. Um trotz der zweifachen *Suzuki*-Kupplung die Reaktionszeit kurz zu halten, wurde mit Tri-*tert*-butylphosphan und Dibenzylidenacetonepalladium(0) auf ein potentiell reaktiveres Katalysatorsystem<sup>[146]</sup> zurückgegriffen. Der Ligand Tri-*tert*-butylphosphan wurde aufgrund der einfachen Handhabbarkeit und hohen Lagerstabilität stets als Phosphoniumsalz der Tetrafluoroborsäure („Fu-Salz“) eingesetzt und immer erst *in situ* durch die Base freigesetzt. Die Äquivalente der Base und des zu kuppelnden Pinakolboronats **8b** für die *Suzuki*-Kupplung und dementsprechend die Äquivalente der Essigsäure zum Abpuffern wurden verdoppelt. Das dibromierte Phenylthiophen **4g** wurde aus mehreren Gründen als Thiophen-Komponente gewählt. Die Synthese von **4g** erforderte nur einen Schritt und eignete sich mit einer guten Ausbeute von 61 % für die Bereitstellung von Startmaterial. Außerdem war für die angewendete *Suzuki*-Kupplung eine geringe Katalysatorbeladung von 1 mol% ausreichend (Schema 44).



**Schema 44.** Synthese von 2-(3,5-Dibromphenyl)thiophen (**4g**).

Durch die *meta*-Positionierung der beiden Bromide sollten sich gleichzeitig sterische Wechselwirkungen nicht auf die Ausbeuten auswirken. Der im Gegenzug daraus resultierenden ungünstigen Konjugation zwischen Donor und Acceptor wurde im Rahmen der Optimierung der Reaktionsbedingungen eine untergeordnete Bedeutung zugesprochen, da es auf die elektronischen Eigenschaften des Testsystems zunächst nicht ankam. Die Optimierungen der *S<sup>2</sup>LiForK*-Sequenz sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

**Tabelle 11.** Optimierung der *S<sup>2</sup>LiForK*-Sequenz in Hinblick auf die Basenkombinationen (CsF/*n*-BuLi und NaO<sup>t</sup>Bu/LDA). Die vielversprechendsten Reaktionsbedingungen sind grün hervorgehoben.

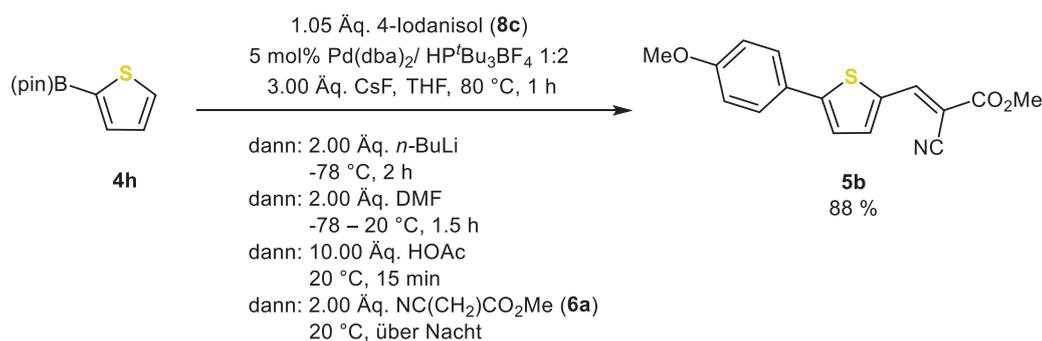
Eintrag	Base	Äq. <i>n</i> -BuLi/DMF	Ausbeute <b>5c<sup>a</sup></b> [%]
1	CsF	4/4	77
2	CsF	2/2	77
3 <sup>b</sup>	NaO <sup>t</sup> Bu	4/4	12
4 <sup>b</sup>	NaO <sup>t</sup> Bu	8/8	26

a) Isoliert nach säulenchromatographischer Reinigung; b) LDA statt *n*-BuLi eingesetzt, Durchführung analog zu Schema 42.

Die für die *SLiForK*-Sequenz anhand der Synthese von **5b** optimierten Bedingungen konnten auf die *S<sup>2</sup>LiForK*-Sequenz mit einer weiterhin sehr guten Ausbeute übertragen werden, wenn die Basenkombination aus Cäsiumfluorid und *n*-Butyllithium verwendet wurde. Unter Berücksichtigung der hohen Bindungsknüpfungseffizienz (im Mittel 94 % Ausbeute pro Bindungsknüpfung) war die Ausbeute von 77 % von **5c** bei dieser Pseudo-FünfkompONENTENSYNTHESE sehr gut. Zusätzlich konnten die Äquivalente *n*-Butyllithium und DMF ohne Ausbeuteverlust halbiert werden (Tabelle 11, Einträge 1 und 2). Dem gegenüber stand allerdings die drastische Verringerung der Ausbeute auf 12 % beim Einsatz der Basenkombination aus Natrium-*tert*-butoxid und LDA. Eine Verdopplung der Äquivalente LDA und DMF auf acht Äquivalente verdoppelte in diesem Fall in etwa die Ausbeute (Tabelle 11, Einträge 3 und 4). Demnach wurden mit der Kombination der Basen Cäsiumfluorid für die Suzuki-Kupplung und *n*-Butyllithium für die *in situ* Lithiierung robustere und universellere

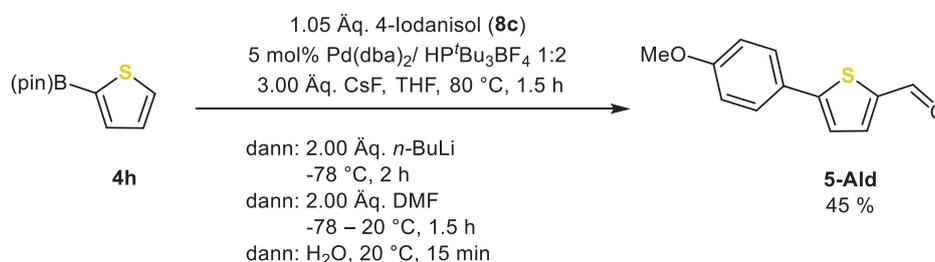
Bedingungen für die *SLiFork*-Sequenz gefunden.

Die anhand der Synthese von **5c** weiter optimierten Bedingungen wurden schließlich noch einmal auf die Synthese der Verbindung **5b** angewendet. Allerdings wurden die Iodid- und Boronatsubstituenten der Kupplungspartner vertauscht. Die Ausbeute war mit 88 % (im Mittel 96 % Ausbeute pro Bindungsknüpfung) ausgezeichnet und in Bezug auf die Bindungsknüpfungseffizienz vergleichbar mit der *S<sup>2</sup>LiFork*-Sequenz (Schema 45). Dies spricht für eine vielseitige Anwendbarkeit der *SLiFork*-Sequenz zur effizienten Synthese von Donor-Acceptor-substituierten Thiophenen.



**Schema 45.** Final optimierte Bedingungen der *SLiFork*-Sequenz am Beispiel der Synthese von **5b**.

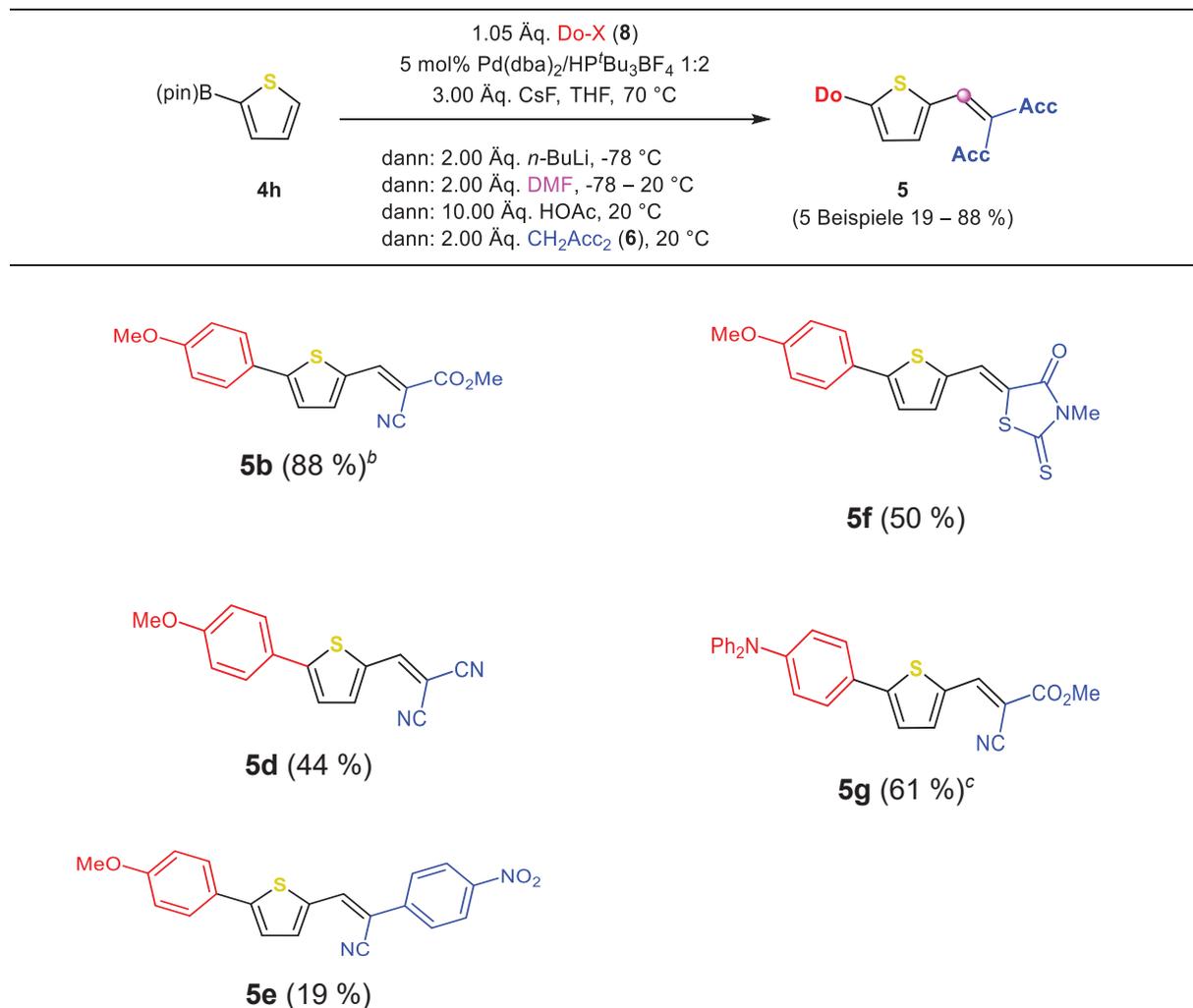
Diese Vielseitigkeit und die hohe Effizienz der optimierten *SLiFork*-Sequenz wurde anhand der Synthese von insgesamt fünf Donor-Acceptor-Konjugaten **5** mit moderater bis exzellenter Ausbeute von 19 – 88 % (im Mittel 57 – 96 % pro Bindungsknüpfung) demonstriert (Tabelle 12). Die vergleichsweise niedrige Ausbeute von **5e** war wahrscheinlich keine Folge der Reaktivität, sondern von Verlusten bei der Isolierung und Reinigung der schwerlöslichen Verbindung. In diesem Zusammenhang wird die generelle Problematik verdeutlicht, dass die Isolierung mit Ausbeuteverlusten einhergehen kann. Wurde die Sequenz bereits nach der Formylierung abgebrochen und die Aldehyd-Zwischenstufe **5-Ald** isoliert, wurde nur eine Ausbeute von 45 % erzielt (Schema 46).



**Schema 46.** Abbruch der *SLiFork*-Sequenz nach der Formylierung zur Isolierung der Zwischenstufe **5-Ald**.

Dass die Ausbeute von **5b** aber nahezu doppelt so hoch war, sprach für Verluste bei der Isolierung dieser Zwischenstufe. Die *SLiForK*-Sequenz demonstriert anhand dieses Beispiels den Vorteil und die Eleganz von Ein-Topf-Synthesen gegenüber stufenweisen Synthesen.

**Tabelle 12.** Via konsekutiver Vierkomponentenreaktion im Sinne der *SLiForK*-Sequenz synthetisierte Donor-Acceptor-Konjugate **5** und deren Ausbeuten (C<sub>1</sub>-Baustein = ).<sup>a</sup>



a) Synthesen im 1.00 mmol Maßstab, Isoliert nach Säulenchromatographie; b) Sofern der Aldehyd nach der Formylierung isoliert wurde, betrug dessen Ausbeute 45 %; c) Synthese im 2.30 mmol Maßstab, 6.00 mmol Maßstab lieferte 47 % Ausbeute.

Sowohl die Donor- (als Bromide und Iodide) als auch die Acceptor-Komponenten konnten variiert werden, was den modularen Charakter der Sequenz untermauert. Als Donor-Komponente wurde neben 4-Iodanisol (**8c**) auch das Triphenylamin **8d** erfolgreich eingesetzt. Triphenylamine sind ein häufiges Donor-Strukturmotiv in funktionellen Chromophoren wie zum Beispiel DSSC-Sensibilisatoren. Cyanessigsäure, die via *SLiForK* mit sehr guter Ausbeute als Methylester (**6a**) eingeführt werden kann, taucht in den Strukturen der meisten effizienten DSSC-Chromophore als Acceptor-Komponente auf.<sup>[21]</sup> Insbesondere das Donor-Acceptor-

Thiophen **5g**, das mit jenen DSSC-typischen Donor- und Acceptor-Komponenten substituiert ist, verdeutlicht die hohe Relevanz der *SLiForK* anhand der adressierbaren Anwendungen. Die zu **5g** korrespondierende Säure wurde bereits als Sensibilisator für vergleichsweise effiziente DSSC verwendet, wurde aber nicht im Ein-Topf-Verfahren synthetisiert.<sup>[153]</sup> Unterstützt von der modularen *SLiForK*-Sequenz wird nicht nur die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen potentiell erleichtert und beschleunigt, sondern gleichzeitig auch die Synthese von größeren Substanzmengen für Anwendungen ermöglicht. Die Ansatzgröße wurde bei **5g** bis auf 6.0 mmol hochskaliert, wobei die Ausbeute im Vergleich zu einem Maßstab von 2.3 mmol um etwa 23 % zurückging. Über eine Anwendung in DSSC hinaus werden optoelektronische Anwendungen (zum Beispiel solvatochrome Sonden oder nichtlineare optische Materialien) für Donor-Acceptor-Thiophene wie **5d** diskutiert.<sup>[154]</sup> Weiterhin wurde die Vielseitigkeit der *SLiForK*-Sequenz anhand der Variation der Thiophen-Komponente untersucht. Inspiriert von DSSC-Chromophoren basierend auf Vinyl-Thiophenen, mit denen hohe Effizienzen in Solarzelleexperimenten erzielt worden waren,<sup>[155]</sup> wurde eine vinylische Donor-Disubstitution anvisiert. Ausgehend vom präparativ einfach zugänglichen 2-(2,2-Dibromvinyl)thiophen (**4i**)<sup>[156]</sup> konnte dies via *S<sup>2</sup>LiForK*-Sequenz mit einer guten Ausbeute von 50 % realisiert werden. Dadurch wurde einerseits die Modularität der Sequenz auch in Bezug auf die Thiophen-Komponente weiter herausgestellt und der potentiell adressierbare Strukturraum andererseits deutlich ausgedehnt. Über die bisher ausschließlich durchgeführten Aryl-Aryl-Kupplungen hinaus erweiterte sich das Synthespektrum zusätzlich um Aryl-Alkenyl-Kupplungen (Tabelle 13).

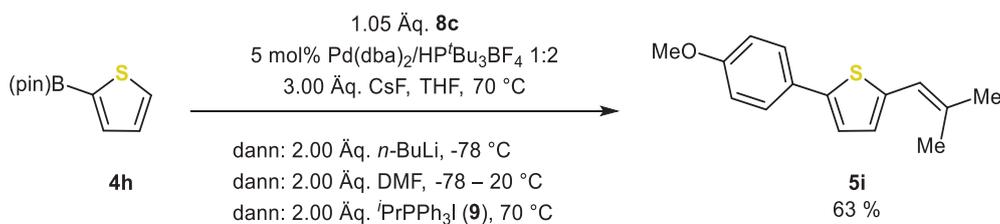
**Tabelle 13.** Via konsekutiver Pseudo-Fünfkostenreaktion im Sinne der  $S^2LiForK$ -Sequenz synthetisierte Donor-Acceptor-Konjugate **5** mit erweitertem  $\pi$ -System (dargestellt durch  $\pi$ ) und doppelter Donor-Substitution ( $C_1$ -Baustein =  $\circ$ ).

Eintrag	Thiophen-Komponente <b>4</b>	Donor-Acceptor-Thiophen <b>5</b> (Ausbeute <sup>a</sup> )
	<p>2.10 Äq. <b>Ph-Bpin (8b)</b> 5 mol% Pd(dba)<sub>2</sub>/HP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> 1:2 6.00 Äq. CsF, THF, 70 °C</p> <p>dann: 2.00 Äq. <i>n</i>-BuLi, -78 °C dann: 2.00 Äq. <b>DMF</b>, -78 – 20 °C dann: 10.00 Äq. HOAc, 20 °C dann: 2.00 Äq. <b>NC(CH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>Me (6a)</b>, 20 °C</p>	<p><b>5</b> (2 Beispiele 50 und 77 %)</p>
1	<p><b>4g</b></p>	<p><b>5c (77 %)</b></p>
2	<p><b>4i</b></p>	<p><b>5h (50 %)</b></p>

a) Isoliert nach säulenchromatographischer Reinigung.

Die  $SLiForK$ -Sequenz zeichnet sich dadurch aus, dass ausgehend von einfachen und leicht verfügbaren Synthesebausteinen ein hohes Maß an Komplexität generiert werden kann. Thiophen-basierte Donor-Acceptor-Konjugate sind innerhalb kürzester Zeit mit guter bis ausgezeichneter Ausbeute zugänglich. Dieses hocheffiziente Ein-Topf-Verfahren eignet sich für die rapide Synthese von Substanzbibliotheken von funktionellen Chromophoren. Dafür qualifiziert sich die  $SLiForK$ -Sequenz nicht zuletzt durch die Möglichkeit zur diversitätsorientierten Synthese. Mit der *in situ* Lithierung, die das Kernstück der  $SLiForK$ -Sequenz darstellt, war das Fenster zur umfangreichen Lithiumorganischen Chemie<sup>[157]</sup> aufgestoßen. Die Entwicklung weiterer Sequenzen, die die  $SLiForK$  im Sinne eines divergenten Syntheseansatzes ergänzen sollten, bot sich demnach an.

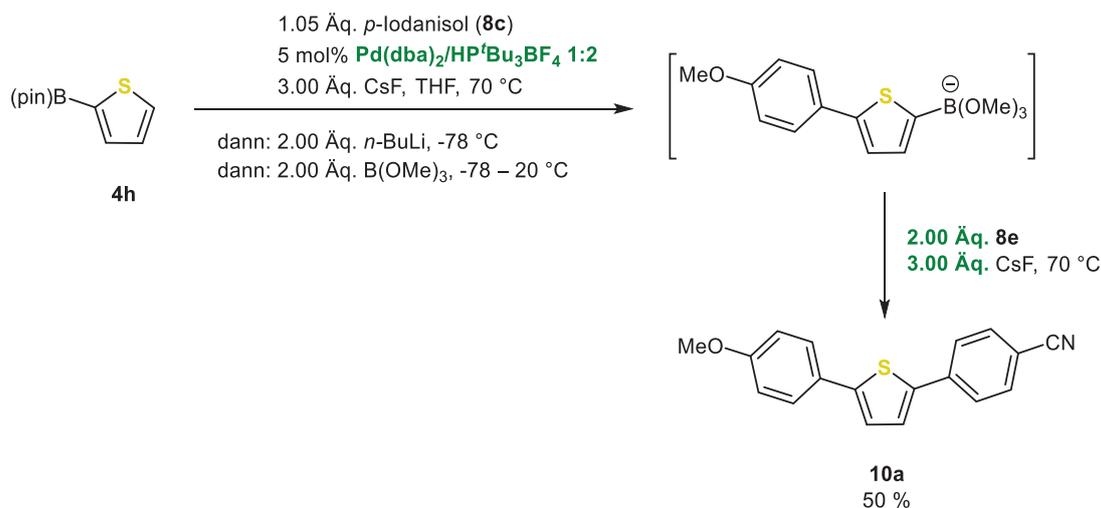
Zunächst wurde die Formylierungs-Wittig-Sequenz nach Schlosser (siehe Schema 26),<sup>[114]</sup> aus der die  $LiForK$ -Sequenz entwickelt wurde, mit der Suzuki-Kupplung verkettet. Daraus resultierte eine konsekutive Vierkomponenten-Ein-Topf-Synthese, die Suzuki-Kupplungs-Lithierungs-Formylierungs-Wittig-Sequenz ( $SLiForW$ ). Exemplarisch wurde das Donor-Vinylthiophen **5i** synthetisiert, das mit einer sehr guten Ausbeute von 63 % (im Mittel 86 % pro Bindungsknüpfung) erhalten wurde (Schema 47).



**Schema 47.** Die konsekutive Vierkomponenten *SLiForW*-Sequenz – eine Abwandlung der *SLiForK*-Sequenz.

Dies demonstriert die Universalität der Sequenz aus Suzuki-Kupplung und *in situ* Lithiierung. Zusätzlich zum modularen Charakter, der sich bei der *SLiForK*-Sequenz abzeichnete und sehr wahrscheinlich auch bei der verwandten *SLiForW*-Sequenz vorliegt, deutet sich eine Variabilität bei der Sequenz selbst an. Nicht nur die verknüpften Komponenten, sondern auch die sich an die *in situ* Lithiierung anschließende Reaktion kann variiert werden.

Ferner wurde dies anhand der Entwicklung einer weiteren Ein-Topf-Sequenz herausgestellt. Zur effizienten Arylierung von Phenothiazinen konnte eine Lithiierungs-Borylierungs-Suzuki-Kupplungs-Sequenz bereits eingesetzt werden.<sup>[158]</sup> Die Verkettung dieser Sequenz mit einer vorangehenden Suzuki-Kupplung resultierte schließlich in der Suzuki-Kupplungs-Lithiierungs-Borylierungs-Suzuki-Kupplungs-Sequenz (*SLiBS*). Dabei wurde das *in situ* generierte Lithium-Organyl für eine Borylierung ausgenutzt anstatt wie bisher für eine Formylierung. Das so gebildete Boronat wurde wiederum nicht isoliert und in einer zweiten Suzuki-Kupplung eingesetzt. Ohne die Zugabe von zusätzlichem Katalysator für die zweite Suzuki-Kupplung wurde in einer initialen Testreaktion eine gute Ausbeute von 50 % erzielt. Eine sequenzielle Palladiumkatalyse war also trotz der *in situ* Lithiierung möglich, da die Katalysatoraktivität offensichtlich in ausreichendem Maße erhalten blieb. Die Reaktionsbedingungen wurden für die erste Suzuki-Kupplung und die *in situ* Lithiierung von der *SLiForK*-Sequenz übernommen. Als Kupplungskomponente für die zweite Suzuki-Kupplung wurde 4-Brombenzonnitril (**8e**) gewählt (Schema 48). Da die mittlere Ausbeute der beiden Arylierungen in dieser Dreikomponenten-Ein-Topf-Synthese aber erst bei 71 % lag, wurde eine kurze Optimierungsstudie (Tabelle 14) hinsichtlich der zweiten Suzuki-Kupplung vorgenommen. An der sequenziellen Palladiumkatalyse sollte dabei festgehalten werden. Auch Cäsiumfluorid sollte bei beiden Kupplungen als Base beibehalten werden, da einerseits mit diesem bei der *SLiForK*-Sequenz die besten Resultate erzielt wurden und andererseits die Komplexität des Reaktionsgemisches möglichst klein gehalten werden sollte. Vorrangig wurden demnach das Katalysatorsystem und die Äquivalente der Base und des Arylhalogenids bei der zweiten Suzuki-Kupplung variiert.



**Schema 48.** Synthese des Diarylthiophens **10a** mit den initialen Bedingungen der *SLiBS*-Sequenz. Die in einer Optimierungsstudie zu variierenden Parameter sind grün hervorgehoben.

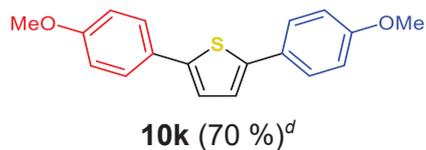
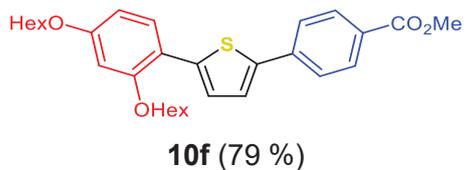
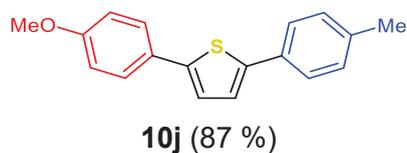
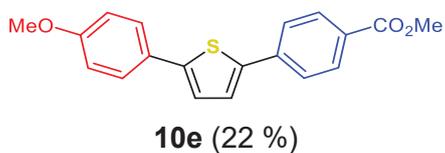
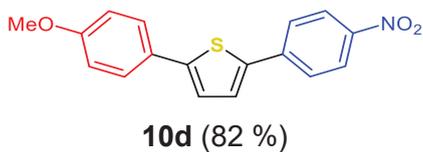
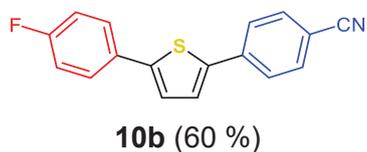
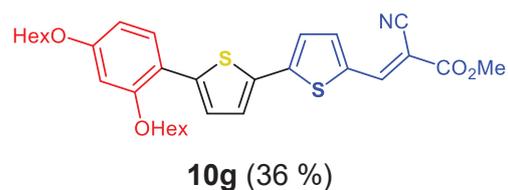
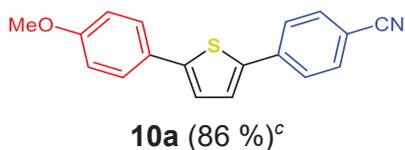
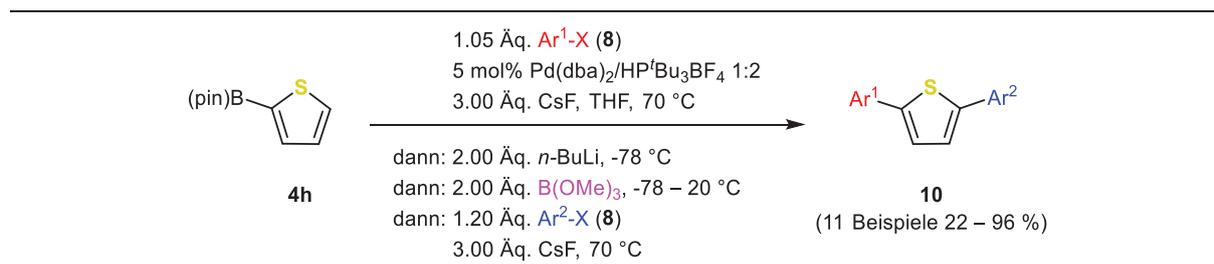
**Tabelle 14.** Optimierung der *SLiBS*-Sequenz mit Fokus auf die sekundäre Suzuki-Kupplung. Die vielversprechendsten Reaktionsbedingungen sind grün hervorgehoben.<sup>a</sup>

Eintrag	Katalysator	4-Brombenzonitril ( <b>8e</b> )	CsF	Ausbeute <b>10a</b> <sup>b</sup>
		[Äq.]	[Äq.]	[%]
1	Pd(dba) <sub>2</sub> /HP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> BF <sub>4</sub> 1:2	2.0	3.0	50
2	Pd(dba) <sub>2</sub> /SPhos 1:2	2.0	3.0	38
3	Pd(dba) <sub>2</sub> /HP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> BF <sub>4</sub> 1:2	1.2	3.0	55
4	Pd(dba) <sub>2</sub> /HP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> BF <sub>4</sub> 1:2	1.2	1.2	43
5	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1.2	3.0	86

a) Unter meiner Anleitung durchgeführt von S. Daniel; b) Isoliert nach säulenchromatographischer Reinigung.

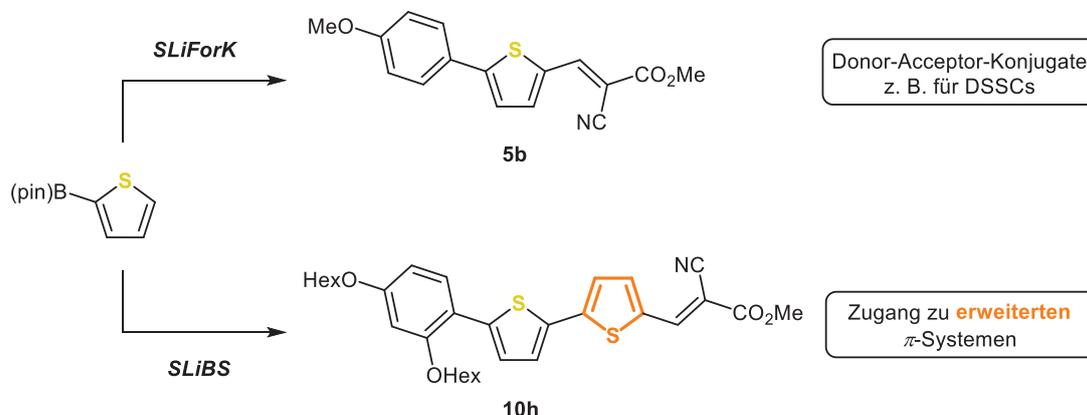
Zunächst wurde der initial eingesetzte Ligand Tri-*tert*-butylphosphan gegen SPhos ausgetauscht. SPhos-basierte Katalysatorsysteme werden als sehr stabil und darüber hinaus hochreaktiv in Suzuki-Kupplungen deklariert,<sup>[159]</sup> was vorteilhaft für die zweite Kupplung sein könnte. Durch den Wechsel der Liganden verringerte sich die Ausbeute aber von 50% auf 38 % (Tabelle 14, Einträge 1 und 2). Daher wurde im Folgenden auf den bewährten Ligand Tri-*tert*-butylphosphan zurückgegriffen. Der Überschuss des in der zweiten Suzuki-Kupplung eingesetzten 4-Brombenzonitrils (**8e**) konnte ohne einen Rückgang der Ausbeute verringert werden. Wurde gleichzeitig aber auch die Basenmenge reduziert, ging die Ausbeute erneut zurück (Tabelle 14, Einträge 3 und 4). Da in der Sequenz sehr wahrscheinlich eine

Boronatzwischenstufe durchlaufen wird (siehe Schema 48), die nicht mehr durch eine Base für die Transmetallierung aktiviert werden muss, war ein verringerter Basenbedarf bei der zweiten Suzuki-Kupplung zu erwarten (für eine detaillierte Diskussion der Rolle der Base siehe Kapitel 3.2.2.1). Dies war auch bei der Lithierungs-Borylierungs-Suzuki-Kupplungs-Sequenz an Phenothiazinen beobachtet worden.<sup>[158]</sup> Dass die Ausbeute nur wenig zurückging spricht für eine ähnliche Situation, jedoch wurden die sich in Bezug auf die Ausbeute als vorteilhafter erwiesenen Bedingungen mit der größeren Basenmenge bevorzugt. Schließlich führte ein Wechsel des Katalysators zu Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) zu einer ausgezeichneten Ausbeute von 86 % von **10a** (Tabelle 14, Eintrag 5). Dies entspricht einer mittleren Ausbeute pro Suzuki-Kupplung von 93 %. Die sequenzielle Palladiumkatalyse, die von der *in situ* Borylierung unterbrochen wird, scheint also stark vom Katalysatorsystem abzuhängen. Diese optimierten Bedingungen der *SLiBS*-Sequenz wurden zur Synthese von elf Beispielen (darunter mit Verbindungen **10f** und **10g** zwei neue) mit moderaten bis ausgezeichneten Ausbeuten (22 – 96 %) eingesetzt (Tabelle 15). Dabei stellte sich aber heraus, dass die Synthese von **10a** eine Ausnahme darzustellen schien und mit dem eingangs verwendeten Tri-*tert*-butylphosphan als Ligand in der Regel die besten Ausbeuten erzielt wurden. Dieser kam deshalb standardmäßig zum Einsatz. Beispielsweise sank die Ausbeute von Verbindung **10k** deutlich bei der Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ab. Es konnten sowohl elektronenziehende als auch -schiebende Substituenten mit guter Ausbeute eingeführt werden. Elektrophile Acceptor-Substituenten wie Cyano-, Nitro-, oder Estergruppen eigneten sich wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber dem nukleophilen *n*-Butyllithium nur für die zweite Suzuki-Kupplung. Für die erste Suzuki-Kupplung eigneten sich dementsprechend eher Donor-Substituenten wie Methoxy-, Hexyloxy- oder Dimethylaminogruppen, die eine hohe Toleranz gegenüber der *in situ* Lithierung aufweisen. Wird also die Synthese eines Thiophen-basierten *push-pull*-Systems anvisiert, ist die Reihenfolge der Kupplung der Donor- und der Acceptor-Komponente durch die *in situ* Lithierung vorgegeben. Bei den Verbindungen **10a** und **10c** – **10h** handelt es sich um solche *push-pull*-Systeme. Nur in Fällen mit einer erschwerten Isolierung (Verbindungen **10e** und **10g**) lag die sonst gute bis sehr gute Ausbeute in einem eher moderaten Bereich. In Ausnahmefällen können Acceptoren in der ersten Suzuki-Kupplung eingeführt werden. Ein Fluorphenyl-Substituent toleriert beispielsweise die Bedingungen der *in situ* Lithierung. So hatte bei Verbindung **10h** die Reihenfolge, mit der die Komponenten verknüpft wurden, keine Auswirkung auf die Ausbeute und ein unsymmetrisches Diacceptor-Thiophen wie **10b** konnte realisiert werden. Die exzellente Ausbeute von **10h** (94 – 96 %) betont nicht nur die generell hohe Effizienz der Methode, sondern auch, dass der Umsatz der *in situ* Lithierung nahezu vollständig sein kann.

**Tabelle 15.** Via konsekutiver Dreikomponentenreaktion im Sinne der *SLiBS*-Sequenz synthetisierte Diarylthiophene **10** und deren Ausbeuten.<sup>a,b</sup>

a) Unter meiner Aufsicht synthetisiert von S. Daniel; b) isoliert nach säulenchromatographischer Reinigung; c) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wurde als Katalysator verwendet, 55 % Ausbeute mit Pd(dba)<sub>2</sub>/HP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>; d) 8 % Ausbeute bei Verwendung von Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als Katalysator.

Außerdem wird an Verbindung **10g** deutlich, dass die *SLiBS*-Sequenz das von der *SLiForK*-Sequenz adressierbare Substratspektrum um ausgedehntere  $\pi$ -Systeme ergänzen und erweitern kann. Bei Verbindung **10g** handelt es sich im Prinzip um ein Analogon des Donor-Acceptor-Thiophens **5b**, das um eine Thiopheneinheit erweitert ist (Schema 49).

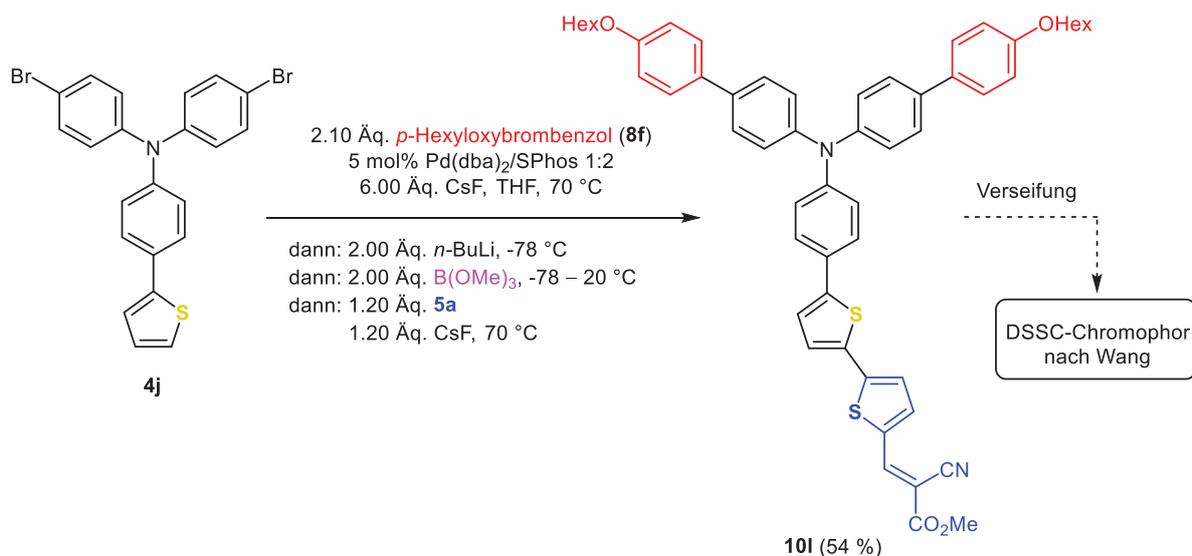


**Schema 49.** Das Zusammenspiel der *SLiForK*- und der *SLiBS*-Sequenz als komplementäre Synthesekonzepte am Beispiel der Verbindungen **5b** und **10h** – Zugang zu erweiterten  $\pi$ -Systemen.

Die Acceptor-Komponente **5a**, die bei der Synthese von **10g** eingesetzt wurde, wurde ihrerseits mit der *LiForK*-Sequenz hergestellt (siehe Schema 40), womit ein effizienter Zugang gegeben ist. Zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Thiophenen, beispielsweise DSSC-Chromophoren, bilden die *LiForK*-, die *SLiForK*- und die *SLiBS*-Sequenz also ein effizientes und komplementäres Kollektiv, einen „Werkzeugkasten“, von Ein-Topf-Synthesen. Die *SLiBS*-Sequenz ist streng genommen nicht desymmetrisierend, weil die eingesetzte Thiophen-Komponente **4h** bereits unsymmetrisch funktionalisiert ist. Allerdings wird die Synthese von divers unsymmetrisch substituierten Thiophenen ausgehend von mono-substituierten Thiophen-Bausteinen wie **4h** erreicht. Die weitestgehend orthogonale Reaktivität der Thiophen- $\alpha$ -CH-Bindung und der C-Halogen- bzw. CB-Bindung gegenüber einer Suzuki-Kupplung ermöglicht eine ungestörte konsekutive unsymmetrische Funktionalisierung. Dadurch wird die Bildung eines symmetrisch substituierten Nebenproduktes während der ersten Suzuki-Kupplung unterbunden und die überwiegend sehr guten Ausbeuten der Sequenz plausibel. Dies ist ein Vorteil *SLiBS*-Sequenz gegenüber literaturbekannten sequenziellen Diarylierungen von Thiophenen, bei denen keine orthogonale Reaktivität vorliegt.<sup>[137,150]</sup>

Um die Bedeutung der *SLiBS*-Sequenz zur Synthese von DSSC-Chromophoren zu verdeutlichen, wurde der Methylester **10i** eines literaturbekannten DSSC-Chromophors synthetisiert, mit dem hohe Gesamteffizienzen in DSSC-Experimenten erreicht wurden. Eine Verseifung von **10i** würde diesen DSSC-Chromophor liefern (Schema 50).<sup>[160]</sup> Analog zur der *SLiForK*-Sequenz konnte für die Synthese von **10i** auch die *SLiBS*-Sequenz um eine doppelte

Suzuki-Kupplung im ersten Schritt erweitert werden ( $S^2LiBS$ -Sequenz), sodass insgesamt drei Bindungen mit einer sequenziellen Katalyse geknüpft werden. Die Ausbeute von 54 % ist daher vergleichsweise gut. Im Gegensatz zu der fünfstufigen linearen Synthese der korrespondierenden Säure von **10i** zeichnet sich die Ein-Topf-Synthese des Methylesters **10i** durch eine höhere Zeiteffizienz und Gesamtausbeute aus. Das als Thiophen-Komponente eingesetzte Thienyl-Triphenylamin **4j** (siehe Kapitel 3.3.3, Schema 67) wurde analog zu **4g** (eingesetzt in der  $S^2LiForK$ -Sequenz) ausgehend von einfachen Startmaterialien synthetisiert.

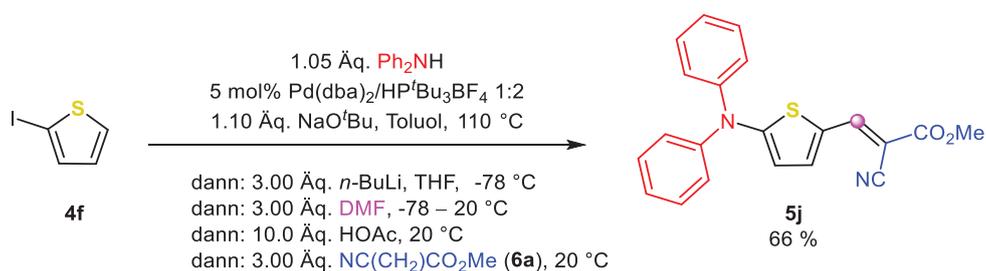


**Schema 50.** Synthese von **10i** – Ein Beispiel für den effizienten Zugang zu vielversprechenden DSSC-Chromophoren via  $S^2LiBS$ -Sequenz.

Neben den Donor-Acceptor-Konjugaten waren auch eine zweifache Donor-Substitutionen mit sehr guten Ausbeuten realisierbar (Verbindungen **10i** – **10k**, Tabelle 15). Dabei bietet die effiziente Einführung eines 2-Thienylsubstituenten (Verbindung **10i**) potentiell Zugang zu einer schnellen Synthese von Oligothiophenen oder deren Vorstufen. Oligothiophene sind ein integraler Bestandteil der Organischen Elektronik,<sup>[31]</sup> was das hohe Anwendungspotential der  $SLiBS$ -Sequenz weiterhin unterstreicht. Einige der synthetisierten Beispiele untermauern zudem die Relevanz der  $SLiBS$ -Sequenz dadurch, dass sie für medizinische Anwendungen interessant sind (Verbindungen **10a**, **10c**, **10d** und **10k**).<sup>[161-162]</sup>

Die Stärke der *in situ* Lithiierung besteht in der Generierung verschiedener Reaktivitäten wie Aldehyden (in der  $SLiForK$  und  $SLiForW$ ) oder Boronaten (in der  $SLiBS$ ), was über eine bloße Variation der Synthesebausteine hinaus die Variation der verknüpfenden Reaktion erlaubt. Dies warf die Frage auf, ob auch schon vor der *in situ* Lithiierung eine solche diverse Reaktivität adressierbar ist. Es konnte gezeigt werden, dass neben der Suzuki-Kupplung auch eine Buchwald-Hartwig-Aminierung mit einer *in situ* Lithiierung verkettet werden kann, denn die  $SLiForK$ -Sequenz ließ sich in eine  $BuLiForK$ -Sequenz (Buchwald-Hartwig-Aminierungs-

Lithierungs-Formylierungs-Knoevenagel-Sequenz) transformieren. Dafür wurden in einer ersten Näherung die Reaktionsbedingungen der *SLiForK*-Sequenz denen einer Buchwald-Hartwig-Aminierung in Anlehnung an die Synthese der Dithieno[1,4]thiazine (siehe Tabelle 1) angepasst. Als Lösungsmittel wurde deshalb Toluol und als Base Natrium-*tert*-butoxid ausgewählt. Aus der Optimierung der *SLiForK*-Sequenz war bekannt, dass das Natrium-*tert*-butoxid, mit der *in situ* Lithiierung kompatibel ist (siehe Tabelle 10). Gleichzeitig sollte die *SLiForK*-Sequenz möglichst wenig verändert werden, um den Erfolg der übrigen Reaktionsschritte zu gewährleisten. Daher wurde für die *in situ* Lithiierung THF hinzugegeben. Mit einer guten Ausbeute von 66 % wurde das aminierte Acceptor-Thiophen **5j** mit einer nicht optimierten *BuLiForK*-Sequenz synthetisiert (Schema 51).



**Schema 51.** Erprobung einer *BuLiForK*-Sequenz anhand der exemplarischen Synthese von **5j** ( $\text{C}_1$ -Baustein =  $\circ$ ).

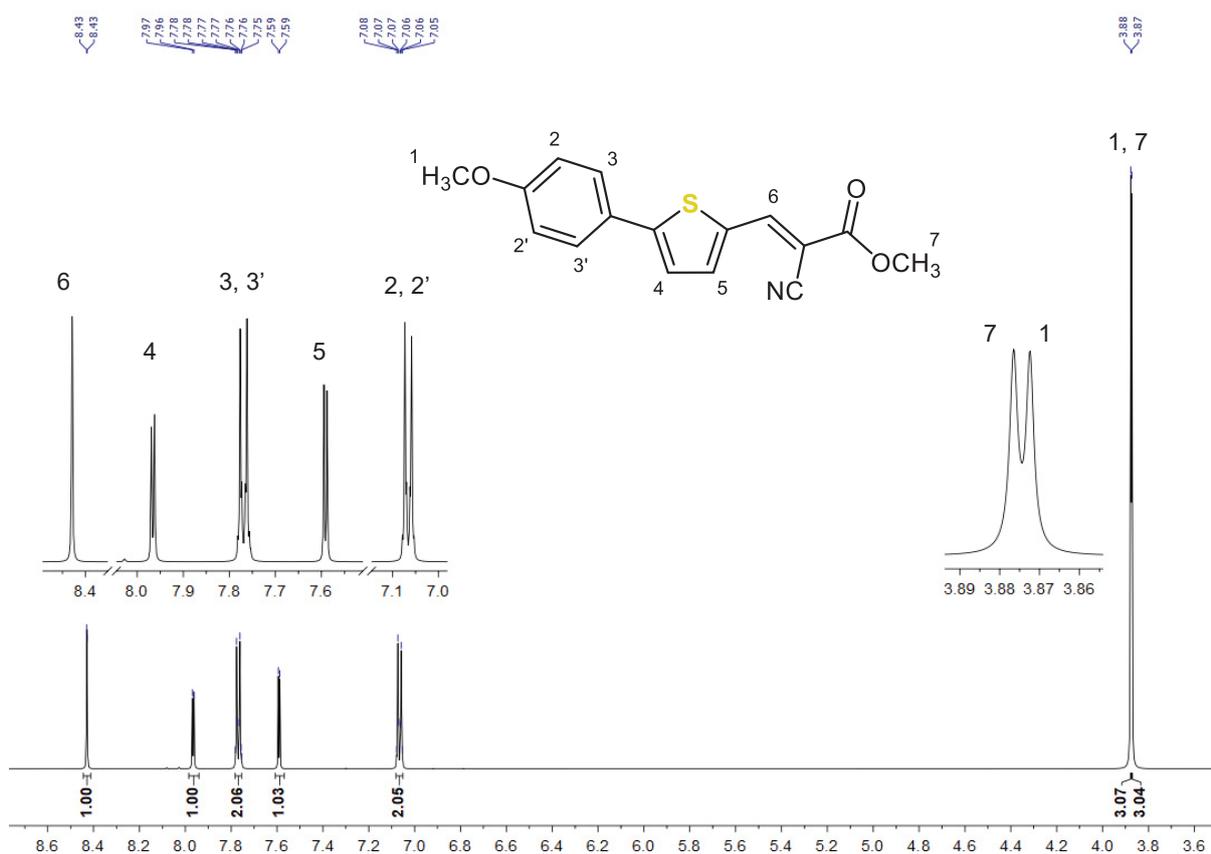
Auffällig ist die strukturelle Ähnlichkeit von **5j** zu **5g**, denn **5g** enthält ein Triphenylamin und **5j** ein Diphenylamin als Donor-Substituent. Eine solche Miniaturisierung und Vereinfachung der Donorstruktur ist für das Design von effizienteren DSSC-Chromophoren von Interesse.<sup>[163]</sup> Es liegt also aus methodischer ebenso wie aus anwendungsbezogener Sicht noch großes Potential in der Entwicklung und Weiterentwicklung von Ein-Topf-Sequenzen, die um eine *in situ* Lithiierung herum konzipiert sind.

### 3.2.3.1 Strukturaufklärung der funktionalisierten Thiophene **5** und **10**

Die Strukturaufklärung der funktionalisierten Thiophene **5** und **10**, die im Rahmen der Methodenentwicklung synthetisiert wurden, erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die Summenformeln der neuen Verbindungen **5a** – **5c**, **5e** – **5i**, **10f** und **10g** wurden jeweils durch die Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. Bei den Verbindungen, die bereits bekannt aber auf anderem Wege synthetisiert worden waren, wurde stattdessen mit der Literatur verglichen (siehe experimenteller Teil, Kapitel 6).

Die Strukturaufklärung wird im Folgenden exemplarisch anhand von **5b** diskutiert. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5b** (Abbildung 47) finden sich die Signale der Thiophenprotonen 4 ( $\delta$  7.59,

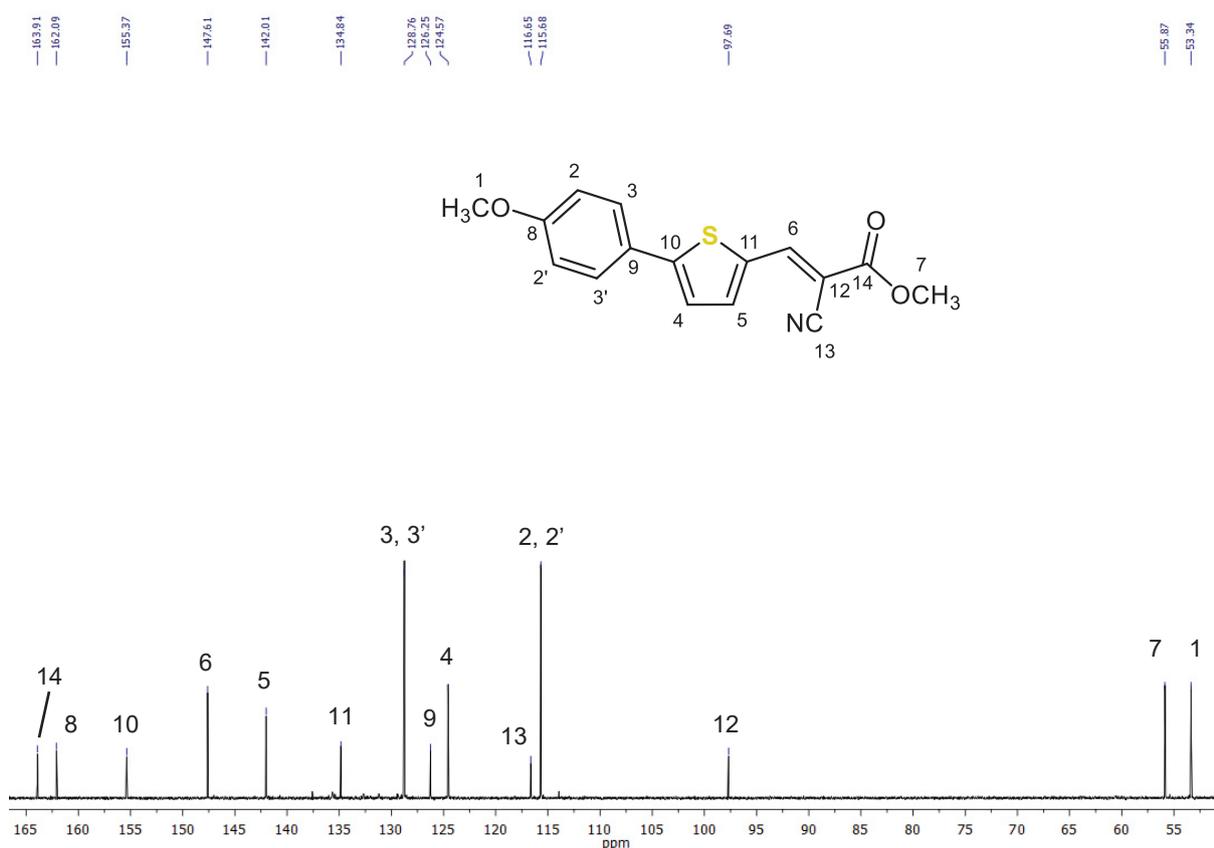
Integral 1) und 5 ( $\delta$  7.69, Integral 1), die durch ihre  $^3J_{HH}$ -Kopplung ( $^3J_{HH} = 4.07$  Hz) zu Dubletts aufspalten. Die Unterscheidung der Protonen 4 und 5 kann anhand der zusätzlichen  $^4J_{HH}$ -Kopplung ( $^4J_{HH} = 0.56$  Hz) von 5 mit dem vinylichen Proton 6 zugeordnet werden. Das Signal des Protons 6 ( $\delta$  8.43, Integral 1) kann anhand der weiten Tieffeldverschiebung identifiziert werden. Für die Phenylprotonen liegt jeweils ein Signal der beiden Paare der chemisch äquivalenten Protonen 2 und 2' ( $\delta$  7.73 – 7.80, Integral 2) bzw. 3 und 3' ( $\delta$  7.03 – 7.10, Integral 2) vor. Erwartungsgemäß handelt es sich dabei nicht um Dubletts, sondern um Multipletts, die für unsymmetrisch 1,4-substituierte Benzole typisch sind (AA'BB'-Spinsystem, Spektrum höherer Ordnung). Die Zuordnung der Signale kann anhand der chemischen Verschiebung getroffen werden. Dies trifft auch auf die Signale der Protonen der beiden Methylgruppen zu. Allerdings kann wegen der sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen der Signale 1 und 7 nur eine weniger eindeutige Zuordnung getroffen werden. Die Methylesterprotonen 7 ( $\delta$  3.88, Integral 3) ergeben ein Singulett, das leicht gegen das Signal der Methyletherprotonen 1 ( $\delta$  3.87, Integral 3) tieffeldverschoben ist.



**Abbildung 47.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Aceton- $d_6$ , 300 MHz,  $T = 298$  K) von **5b**.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **5b** (Abbildung 48) sind die Signale der Methylkohlenstoffkerne 1 ( $\delta$  55.9) und 7 ( $\delta$  53.3) jedoch deutlicher separiert und können mithilfe von Inkrementrechnung zugeordnet werden. Außerdem erlaubt diese Zuordnung der Vergleich mit den  $^{13}\text{C-NMR}$ -

Spektren von beispielsweise **5g** und **5h**, die ausschließlich Methylesterkohlenstoffkerne ( $\delta$  53.3) im aliphatischen Bereich aufweisen. Weiterhin wurden mithilfe von DEPT-135 Spektren die verbleibenden Signale in quartäre und sekundäre Kohlenstoffkerne unterteilt und dann anhand von Inkrementrechnungen zugeordnet. Die beiden Signale der chemisch äquivalenten Phenylkohlenstoffkerne 2 und 2' ( $\delta$  115.7) sowie 3 und 3' ( $\delta$  128.8) können zudem anhand der vergleichsweise hohen Intensität identifiziert werden. Die Abfolge der chemischen Verschiebungen der Signale der Thiophen-Kohlenstoffkerne 4 ( $\delta$  124.6) und 5 ( $\delta$  142.0) sowie des vinylicischen Kohlenstoffkerns 6 ( $\delta$  147.6) folgt der Nähe zum Acceptorsubstituenten.

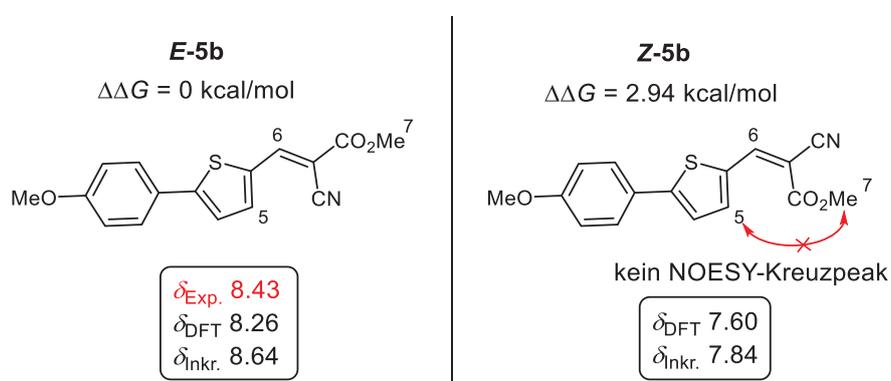


**Abbildung 48.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Aceton- $d_6$ , 75 MHz,  $T = 298$  K) von **5b**.

Unter den quartären Kohlenstoffkernen sind der phenylische Kern 8 ( $\delta$  162.1), der an das stark entschirmende Sauerstoffatom gebunden ist, und der Kern 14 der Ester-Ketogruppe ( $\delta$  164.0) erwartungsgemäß am weitesten zu tiefem Feld verschoben. Es folgen die Kerne 10 ( $\delta$  155.4), 11 ( $\delta$  134.8) und 9 ( $\delta$  126.3). Der Nitril-Kohlenstoffkern 13 erscheint bei einer charakteristischen chemischen Verschiebung von  $\delta$  116.7. Durch den Anisotropieeffekt der Dreifachbindung des Nitrils ist Kohlenstoffkern 12 ( $\delta$  97.7) auffällig hochfeldverschoben und macht damit ein weiteres charakteristisches Signal des Acrylnitril-Acceptors aus.

Das Signal des Protons 6 im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bzw. des Kohlenstoffkerns 6 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-

Spektrum ist ebenfalls charakteristisch für die Acceptor-Komponente. Anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Signals des Protons 6 wurde die Konfiguration der Doppelbindung aufgeklärt. Laut quantenchemischen Berechnungen (B3LYP/6-311G\*\*, PCM Aceton) ist die *E*-Konfiguration gegenüber der *Z*-Konfiguration um 2.94 kcal/mol begünstigt. Außerdem zeigt das NOESY-NMR-Spektrum von **5b** keinen Kreuzpeak zwischen den Ester-Methylprotonen 7 und dem Thiophen-Proton 5, welcher wegen der größeren räumlichen Nähe zwischen diesen Protonen bei der *Z*-Konfiguration zu erwarten ist. Die einerseits via DFT und andererseits via Inkrementensystem berechneten chemischen Verschiebungen des Protons 6 reproduzierten den experimentellen Wert bei der Annahme der *E*-Konfiguration besser als ausgehend von der *Z*-Konfiguration (Abbildung 49).

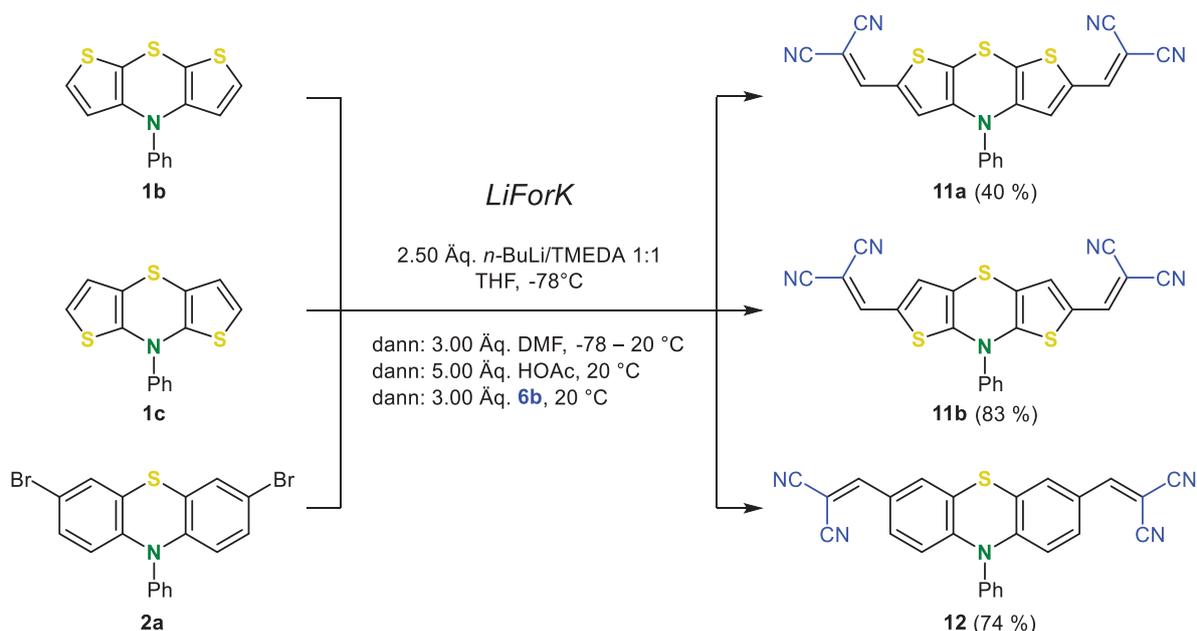


**Abbildung 49.** Bestimmung der Konfiguration der Doppelbindung von **5b** mittels NOESY (Aceton- $d_6$ , 300 MHz,  $T = 293$  K) und den quantenchemisch ( $\delta_{\text{DFT}}$ , B3LYP/6-311++G\*\*, PCM Aceton, GIAO-Methode) bzw. mit Inkrementensystem berechneten ( $\delta_{\text{Inkr.}}$ ) chemischen Verschiebungen des Protons 6.

Verbindung **5b** liegt also in der *E*-Konfiguration vor. Dies deutet darauf hin, dass die entwickelten Knoevenagel-Sequenzen *E*-selektiv ablaufen und somit **5c**, **5g**, **5h** und **5j**, die denselben Acceptor-Substituenten wie **5b** tragen, und das strukturverwandte **5e** ebenfalls *E*-konfiguriert sind.

### 3.2.4 2,6-Difunktionalisierung von Dithieno[1,4]thiazinen im Ein-Topf-Verfahren

Die *LiForK*-Sequenz wurde schließlich zur effizienten 2,6-Diacceptor-Substitution des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins **1a** und des *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazins **1c** im Ein-Topf-Verfahren eingesetzt. Dabei wurde Malononitril (**6b**) als Acceptor-Komponente ausgewählt, um einen Anwendungsbezug herzustellen, da entsprechend substituierte Dithienopyrrole Anwendung in Organischen Solarzellen („bulk-heterojunction“, BHJ) finden.<sup>[164]</sup> Das Dithienopyrrol, bei dem das 1,4-Thiazin formal durch ein Pyrrol substituiert ist, entspricht so wie das Phenothiazin ebenfalls einem Kongener der Dithieno[1,4]thiazine. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit sind analoge Anwendungen denkbar. Dies wird weiterhin davon gestützt, dass auch Phenothiazine bereits in solchen Organischen Solarzellen erfolgreich implementiert wurden.<sup>[44]</sup> Für einen Vergleich von funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen mit den kongeneren 3,7-difunktionalisierten Phenothiazinen wurde wieder die *LiForK*-Sequenz als schneller synthetischer Zugang herangezogen. Mit einer Pseudo-Fünfkomponenten-Synthese wurde via *LiForK*-Sequenz eine gute Ausbeute bei der Funktionalisierung ausgehend vom *syn-syn* Isomer **1a** (40 % bei **11a**) und sehr gute Ausbeuten ausgehend vom *anti-anti* Isomer **1c** und vom Phenothiazin **2a** (83 % bei **11b** und 74 % bei **12**) erzielt (Schema 52).

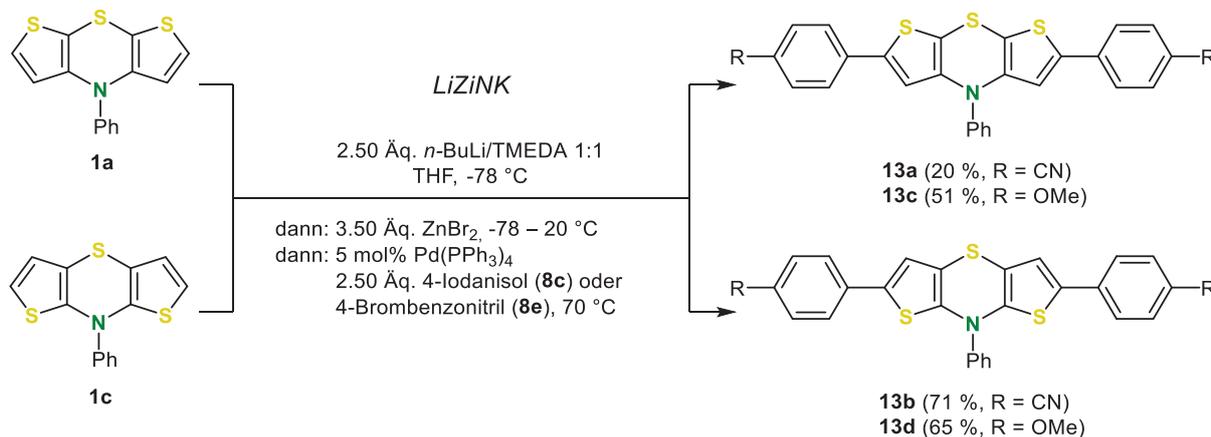


**Schema 52.** Konsekutive Fünfkomponenten-Ein-Topf-Synthese der Diacceptor-substituierten *syn-syn* und *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine **11a** und **11b** sowie des Phenothiazins **12** via *LiForK*-Sequenz.

Prinzipiell können Dithieno[1,4]thiazine mit der *LiForK*-Sequenz auch mit anderen Acceptor-Komponenten wie beispielsweise *N*-Methylrhodanin (**6d**) funktionalisiert werden. Limitierend scheint hier aber die erschwerte Isolierung wegen der zunehmend schlechten Löslichkeit bei ausgedehnteren  $\pi$ -Systemen zu sein (siehe Anhang, Kapitel 5.3).

Mithilfe der Lithiierungs-Lithium-Zink-Austausch-Negishi-Kupplung (*LiZiNK*) nach Dostert<sup>[65]</sup>

wurden zusätzlich zwei Beispiele je Isomer (*syn-syn* und *anti-anti*) von 2,6-Diaryldithieno[1,4]thiazinen **13** synthetisiert. Dabei wurden jeweils 4-Anisyl- und 4-Benzonitrilsubstituenten als Donoren bzw. Acceptoren eingeführt. Die Ausbeuten der Diarylierungen waren beim *anti-anti* Isomer **1c** gut (71 % bei **13b** und 65 % bei **13d**), wohingegen beim *syn-syn* Isomer **1a** eher moderatere Ausbeuten (20 % bei **13a** und 51 % bei **13c**) erzielt wurden (Schema 53).



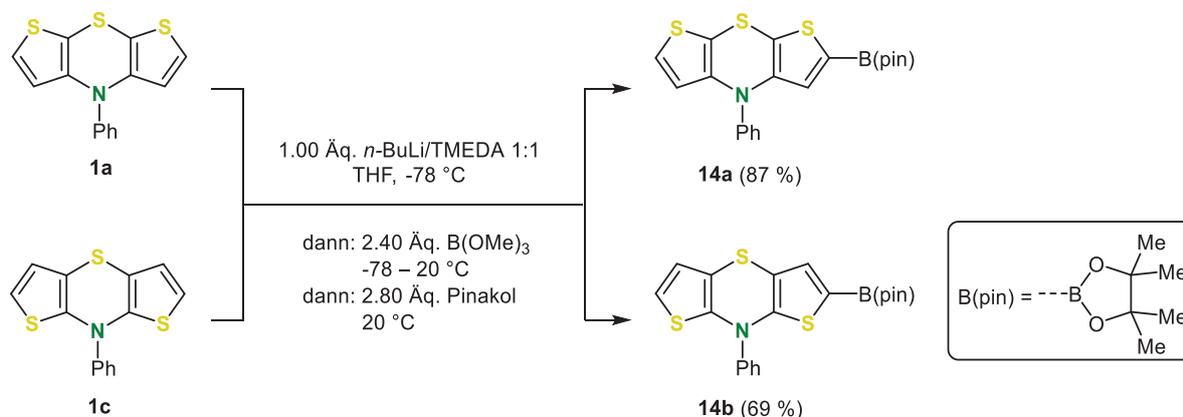
**Schema 53.** Synthese der 2,6-diarylierten *syn-syn* und *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine **13** via *LiZiNK*-Sequenz.

Die *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine lassen sich also wie die *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine in der 2- und der 6-Position mit effizienten Ein-Topf-Verfahren funktionalisieren. Sowohl starke Michael-Acceptoren als auch elektronenreiche und -arme Arylsubstituenten können eingeführt werden, wodurch der Zugang zu einer Vielzahl von hochsubstituierten Dithieno[1,4]thiazinbasierten  $\pi$ -Systemen eröffnet ist.

### 3.2.5 Synthese von unsymmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen im Ein-Topf-Verfahren

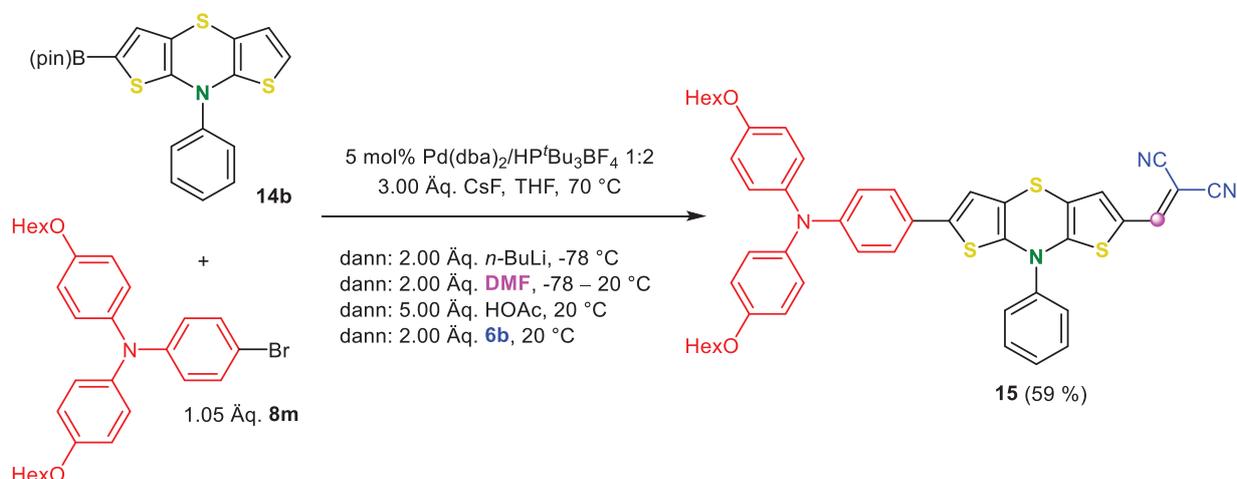
Neben der symmetrischen Difunktionalisierung der Dithieno[1,4]thiazine per  $\alpha, \alpha'$ -Dilithierung wurden die *SLiForK*- und die *SLiBS*-Sequenz zur Synthese von unsymmetrisch funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen angewendet. Bisher waren unsymmetrisch funktionalisierte *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine hauptsächlich per Monolithierung zugänglich. Bei diesem desymmetrisierenden Schritt war die Ausbeute in der Regel im Vergleich zur  $\alpha, \alpha'$ -Dilithierung geringer, denn die  $\alpha, \alpha'$ -Dilithierung tritt als Konkurrenzreaktion auf.<sup>[56,113]</sup> Als Startmaterial für die *SLiForK*- und die *SLiBS*-Sequenz wurden jeweils die Monoboronsäureester **14** der Isomere **1a** und **1c** benötigt. Diese mussten zwar auch zunächst per Monolithierung synthetisiert

werden (Schema 54), weil sie aber als universelle Synthesebausteine eingesetzt wurden, fiel die störanfällige Desymmetrisierung weniger ins Gewicht.



**Schema 54.** Synthese der Dithieno[1,4]thiazin-Startmaterialien **14** für die *SLiBS*- und die *SLiForK*-Sequenz – die Monoborylierung von **1a** und **1c**.

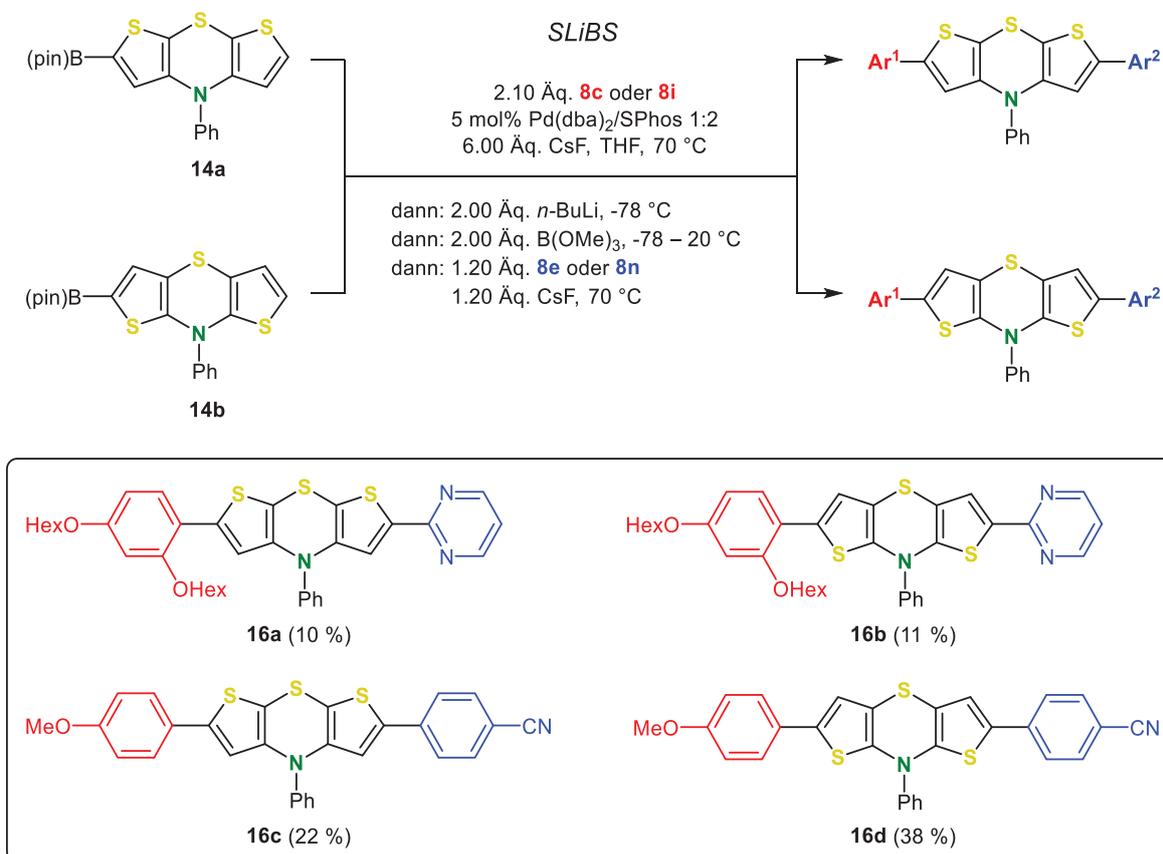
Motiviert von den elektronischen Eigenschaften des *anti-anti* Isomers **1c**, die einen Einsatz von **1c** in Phenothiazin-basierten funktionalen Systemen nahelegen (siehe Kapitel 3.1.5.2), wurde die Synthese von solchen *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazin-basierten Systemen anvisiert. Unsymmetrisch in der 3- und 7-Position funktionalisierte Phenothiazine hatten sich beispielsweise als vielversprechende DSSC-Chromophore erwiesen.<sup>[138]</sup> Die Synthese von Dithieno[1,4]thiazin-basierten Donor-Acceptor-Konjugaten verspricht demnach ebenfalls interessante Chromophore. Die *SLiForK*-Sequenz eignete sich ideal für die Synthese von Thiophen-basierten Donor-Acceptor-Konjugaten (siehe Kapitel 3.2.3). In Konsequenz war die Synthese vom *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazin-basierten Donor-Acceptor-Konjugat **15** per *SLiForK*-Sequenz mit einer guten Ausbeute von 59 % (im Mittel 84 % pro Bindungsknüpfung) sehr erfolgreich (Schema 55).



**Schema 55.** Synthese des Donor-Acceptor-Konjugats **15** via *SLiForK*-Sequenz (C<sub>1</sub>-Baustein = ◐).

Das Triphenylamin **8m** wurde als Donorkomponente ausgewählt, da sich Triphenylamine als ein sehr häufig wiederkehrendes Strukturelement in effizienten DSSC-Chromophoren herausgestellt haben.<sup>[21,138]</sup>

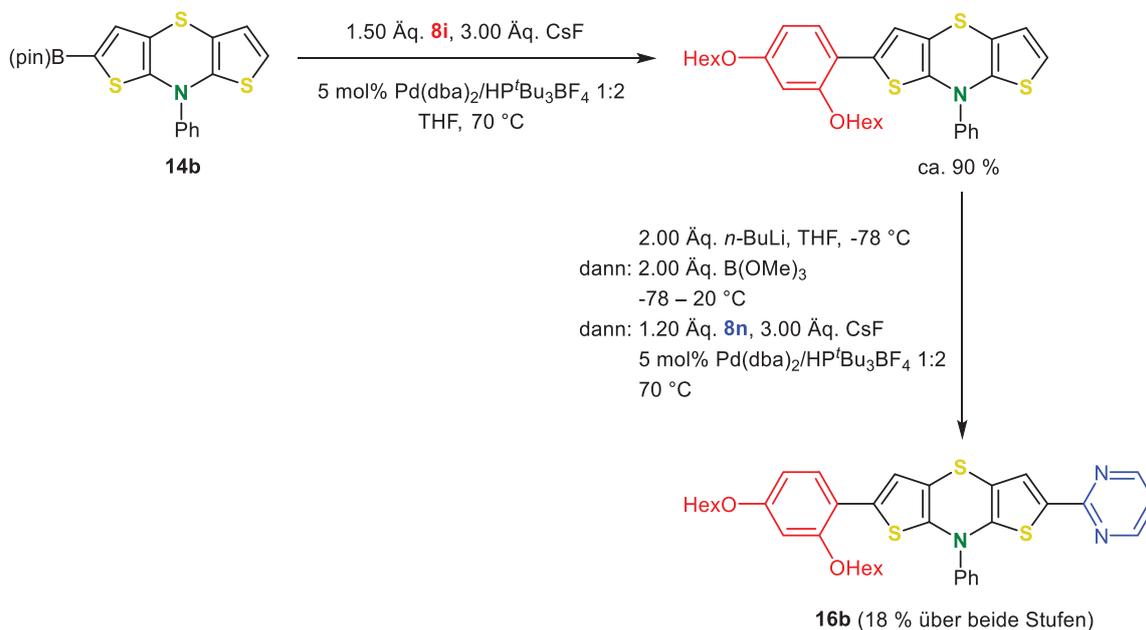
In Hinblick auf die Evaluierung des Anwendungsspektrums sollte zunächst das synthetisch adressierbare Spektrum der funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazine anhand von ausgewählten Beispielen demonstriert werden. Darüber hinaus wurde daher auch die Funktionalisierung per *SLiBS*-Sequenz erprobt. Es zeigte sich, dass mit dieser die neue Substanzklasse der unsymmetrisch substituierten Diaryl-Dithieno[1,4]thiazine **16** im Ein-Topf-Verfahren zugänglich ist. Der Fokus lag dabei wieder auf der Synthese von Donor-Acceptor-Konjugaten. Mit einer Ausbeute von 10 – 38 % (im Mittel 32 – 62 % pro Bindungsknüpfung) waren die Ausbeuten gering bis moderat (Schema 56), was aber im Rahmen eines Screenings der Substanzeigenschaften dieser neuen Substanzklasse von untergeordneter Bedeutung ist.



**Schema 56.** Synthese der unsymmetrisch 2,6-diarylierten Dithieno[1,4]thiazine **16** via *SLiBS*-Sequenz.

Anhand von Kontrollexperimenten an **16b** konnte die Ursache für die vergleichsweise niedrige Ausbeute eingegrenzt werden. Wurde die *SLiBS*-Sequenz nach der nahezu quantitativen initialen Suzuki-Kupplung unterbrochen, das Donor-substituierte Zwischenprodukt isoliert (ca. 90 % Ausbeute) und die Sequenz anschließend weiter fortgesetzt, änderte sich die Gesamt-

ausbeute im Vergleich zur Ein-Topf-Synthese kaum (Schema 57). Nicht die *in situ* Lithierung per se, sondern die Borylierung und die zweite Suzuki-Kupplung scheinen limitierend zu sein.



**Schema 57.** Kontrollexperiment zur Aufklärung der vergleichsweise niedrigen Ausbeute der *SLiBS*-Sequenz an Dithieno[1,4]thiazinen.

### 3.2.6 Strukturaufklärung der 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine

Die Strukturaufklärung der funktionalisierten 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** erfolgte unter anderem mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die Summenformeln wurden durch die Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt.

Anhand von Verbindung **11b**, einem Vertreter der *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazin-Isomere, wird exemplarisch die Struktur der symmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **11** und **13** diskutiert. Durch die  $C_s$ -Symmetrie (Spiegelebene entlang der Thiazin-S,N-Achse) halbiert sich die Signalanzahl des Dithieno[1,4]thiazin-Grundkörpers im NMR-Spektrum. Im Vergleich zum Stammsystem **1c** vereinfacht sich das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Dithieno[1,4]thiazin-Grundkörpers zusätzlich (Abbildung 50). Wegen der Acceptor-Substituenten in den 2- und 6-Positionen ergeben die chemisch äquivalenten Thiophen-Protonen 1 und 1' nun ein Singulett ( $\delta$  7.51, Integral 2). Die Protonen der Phenylgruppe 3, 3' und 4 ( $\delta$  7.69 – 7.75, Integral 3) sowie 2 und 2' ( $\delta$  7.77 – 7.81, Integral 2) ergeben Multipletts. Das Signal der vinylichen Protonen 5 und 5' liegt als Singulett vor ( $\delta$  8.10, Integral 2).

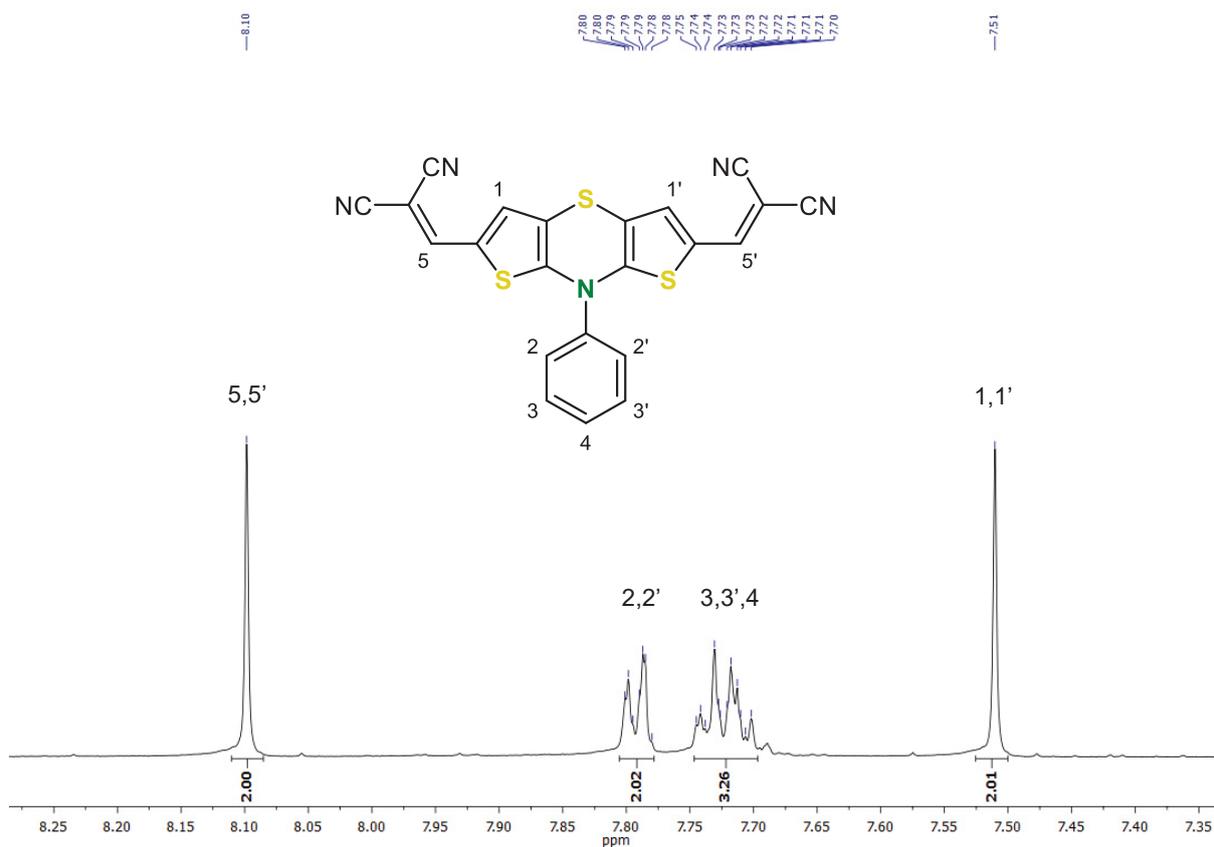


Abbildung 50.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11b** (DMSO- $d_6$ , 600 MHz,  $T = 373$  K).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **11b** (Abbildung 51) sind die Signale der Kohlenstoffkerne der Malononitril-Acceptoren 6 und 6' wegen des Anisotropieeffektes der Nitril-Dreifachbindungen deutlich zu hohem Feld verschoben ( $\delta$  69.2). Die Signale der Nitril-Kohlenstoffkerne 7, 7', 8 und 8' ( $\delta$  114.5 und  $\delta$  115.2) liegen erwartungsgemäß eng beieinander.

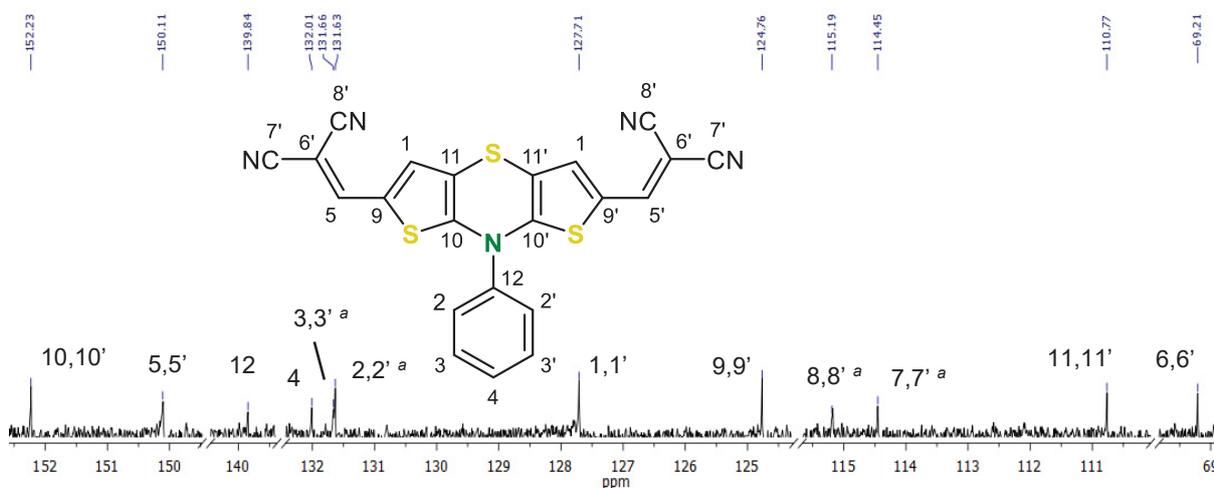


Abbildung 51.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **11b** (DMSO- $d_6$ , 600 MHz,  $T = 373$  K). a) Zuordnung via DFT-Berechnung (B3LYP/6-311++G\*\*, GIAO).

Mithilfe von quantenchemischen Berechnungen (B3LYP/6-311++G\*\*, GIAO-Methode) konnte den Kohlenstoffkernen 8 und 8' das weiter zu tiefem Feld verschobene Signal zugeordnet werden. Das Signal der vinyllischen Kohlenstoffkerne 5 und 5' ( $\delta$  150.1) ist durch die Konjugation mit den entschirmenden Cyanogruppen sehr weit tieffeldverschoben. Mit Ausnahme der Kohlenstoffkerne 11 und 11' ( $\delta$  110.8), die zum Thiazin-Schwefelatom benachbart sind, sind die Signale der Thiophen-Kohlenstoffkerne im Vergleich zum Stammsystem **1c** etwas weiter tieffeldverschoben ( $\delta_{C1}$  127.7,  $\delta_{C9}$  124.8 und  $\delta_{C10}$  152.2). Dies ist ebenfalls durch den entschirmenden Einfluss der Acceptor-Substituenten zu begründen. Die Signale der Phenyl-Kohlenstoffkerne 2 – 4 und 12 liegen im Bereich von  $\delta$  131.6 – 132.0. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Thiophenprotonen und -kohlenstoffkerne ist in Tabelle 16 aufgestellt. Generell liegen die Signale in einem ähnlichen Bereich. Durch die starken Acceptoren in den Isomeren **11** zeigt sich aber eine Tieffeldverschiebung gegenüber den Diaryl-substituierten Verbindungen **13**. Auch die Signale der Dinitrile **13a** und **13b** sind tieffeldverschoben gegenüber den entsprechenden Methoxy-Derivaten **13c** und **13d**. Außerdem sind die Signale der *anti-anti* Isomere in der Regel weiter tieffeldverschoben als die Signale der *syn-syn* Isomere. Dies könnte auf einen größeren diatropen Ringstrom der Thiophene in den *anti-anti* Isomeren hinweisen, was von den NICS(0)-Werten der Thiophenringe untermauert wird ( $\Delta\delta_{NICS(0)}(\mathbf{11b} - \mathbf{11a}) = 0.37$ , B3LYP/6-311++G\*\*, GIAO-Methode). Die Untersuchung der Elektronenstruktur offenbarte eine stärkere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen bei *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazin **1c** (siehe Kapitel 3.1.5.2 ff.), was dies plausibel macht. Besonders deutlich wird die unterschiedliche chemische Verschiebung anhand von **13c** und **13d**, die Donor-substituiert sind. Wäre die Konjugation mit den Substituenten die einzige Ursache für den Unterschied in der chemischen Verschiebung, müssten die Donoren einen den Acceptoren entgegengesetzten Effekt auf die Verschiebungen ausüben. Insgesamt deuten die NMR-Spektren aber nicht nur auf die signifikant unterschiedlichen Elektronenstrukturen der Isomere hin, sondern weisen auch auf eine unterschiedliche Wechselwirkung mit den Substituenten hin. Zum Beispiel ist das Signal des Kohlenstoffkerns 1 im *anti-anti* Isomer **11b** gegenüber dem Signal vom *syn-syn* Isomer **11a** deutlich weiter tieffeldverschoben ( $\Delta\delta = 1.9$ ) als in den unsubstituierten Isomeren **1a** und **1c** ( $\Delta\delta = 0.7$ ). Dies ist im Einklang mit der DFT-gestützten Studie zur Wechselwirkung der Dithieno[1,4]thiazine mit Acceptor-Substituenten (siehe Kapitel 3.1.5.5).

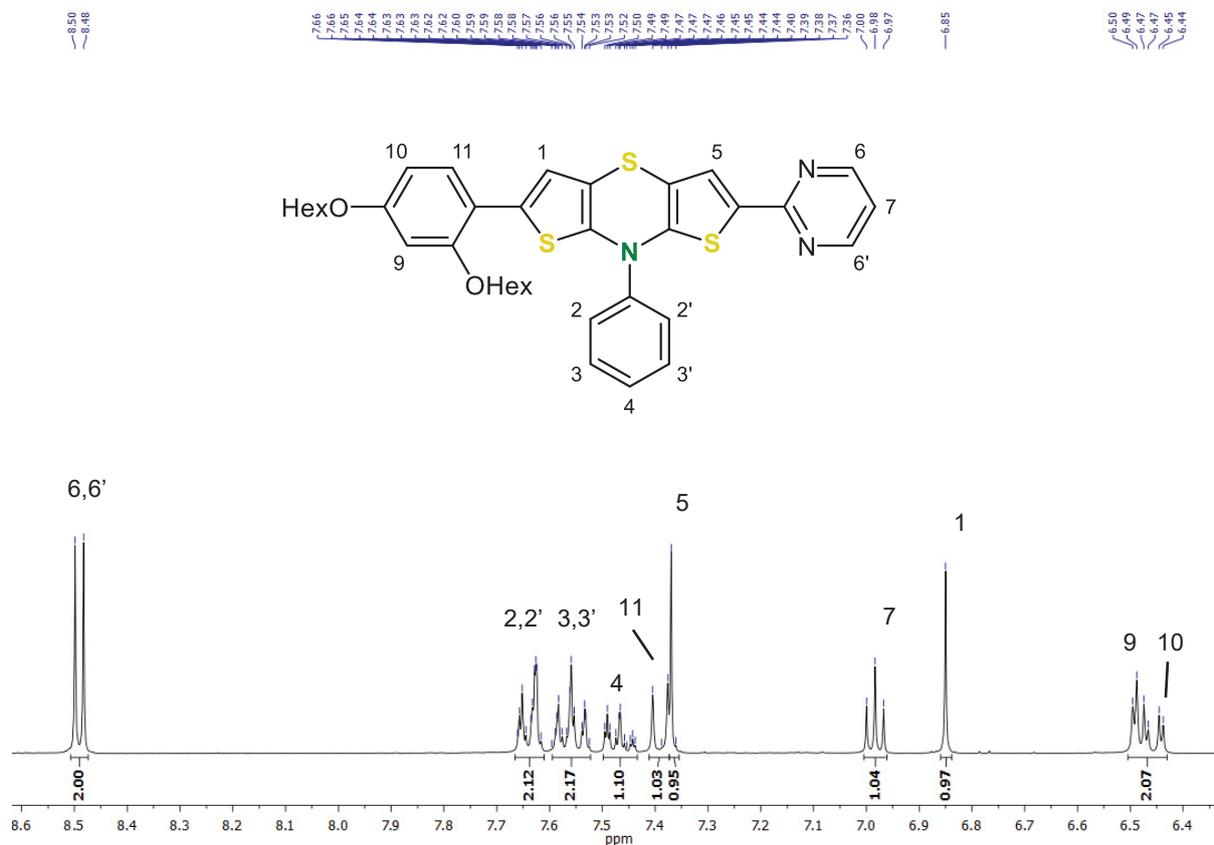
**Tabelle 16.** Chemische Verschiebungen  $\delta$  in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Thiophenprotonen und -kohlenstoffkerne der symmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **11** und **13**.

Verbindung	H	$\delta$	C	$\delta$
 <b>11a<sup>a</sup></b>	1	6.87	1	125.8
			9	118.3
			10	142.8
			11	113.1
 <b>11b<sup>a</sup></b>	1	7.51	1	127.7
			9	124.8
			10	152.2
			11	110.8
 <b>13a<sup>b</sup></b>	1	6.83	1	118.1
			9	136.7
			10	143.7
			11	118.5
 <b>13b<sup>a</sup></b>	1	6.23	1	122.9
			9	130.4
			10	142.7
			11	117.8
 <b>13c<sup>a</sup></b>	1	6.48	1	115.0
			9	125.3
			10	143.6
			11	103.7
 <b>13d<sup>a</sup></b>	1	6.90	1	118.9
			9	127.6
			10	143.7
			11	99.0

a) DMSO- $d_6$ , 600 MHz ( $^1\text{H}$ ), 150 MHz ( $^{13}\text{C}$ ),  $T = 373\text{ K}$ ; b) DMSO- $d_6$ , 300 MHz ( $^1\text{H}$ ), 75 MHz ( $^{13}\text{C}$ ),  $T = 293\text{ K}$ .

Die NMR-Spektren der Dithieno[1,4]thiazine **15** und **16** ändern sich im Vergleich zu den Dithieno[1,4]thiazinen **11** und **13** durch die Verringerung der Symmetrie. Da keine Spiegelebene entlang der *S,N*-Achse mehr vorliegt, ist keiner der Kerne der Thiophene mehr

chemisch äquivalent. Anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **16b** (Abbildung 52) soll dies exemplarisch demonstriert werden.



**Abbildung 52.** Aromatischer Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **16b** (THF- $d_8$ , 300 MHz,  $T = 293\text{ K}$ ).

Die Signale der Thiophen-Protonen 1 ( $\delta_{H1}$  6.85, Integral 1) und 5 ( $\delta_{H5}$  7.37, Integral 1) sind durch den elektronischen Effekt des Pyrimidin-Acceptors und des Dihexyloxy-Donors deutlich verschieden. Neben den typischen Multipletts der Phenyl-Protonen 2 – 4 ( $\delta_{H2,2'}$  7.54 – 7.61, Integral 2;  $\delta_{H3,3'}$  7.52 – 7.59, Integral 2;  $\delta_{H4'}$  7.61 – 7.66, Integral 1) kommen die Signale dieser beiden Substituenten hinzu. Die Signale der Protonen 9, 10 und 11 können anhand der Kopplungen zugeordnet werden. Das Signal von Proton 10 ( $\delta_{H10}$  6.46, Integral 1) spaltet wegen der  $^3J_{HH}$ -Kopplung ( $^3J_{HH} = 8.55\text{ Hz}$ ) zum *ortho*-ständigen Proton 11 ( $\delta_{H11}$  7.39, Integral 1) und der  $^4J_{HH}$ -Kopplung ( $^4J_{HH} = 2.37\text{ Hz}$ ) zum *meta*-ständigen Proton 9 ( $\delta_{H9}$  6.49, Integral 1) zu einem Dublett von einem Dublett auf. Damit ist die Zuordnung der entsprechend zu Dubletts aufspaltenden Protonen 9 und 11 eindeutig, da die *ortho*-Kopplung als größer als die *meta*-Kopplung angenommen werden kann. Auch die Pyrimidin-Protonen 6, 7 und 7' können bereits anhand der Kopplungen zugeordnet werden. Proton 7 ( $\delta_{H7}$  6.98, Integral 1) koppelt mit den beiden chemisch äquivalenten Protonen 6 und 6' ( $\delta_{H6,6'}$  8.49, Integral 2), wodurch sich ein Triplett ( $^3J_{HH} = 4.84\text{ Hz}$ ) ergibt. Die Protonen 7 und 7' ergeben damit einhergehend ein Dublett.

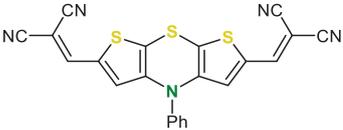
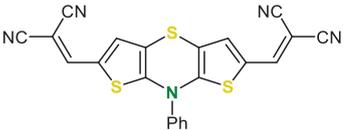
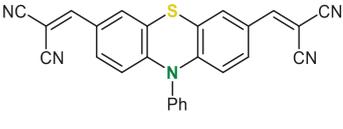
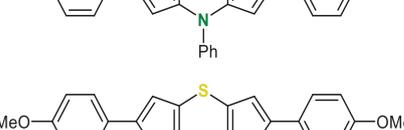
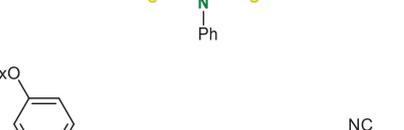
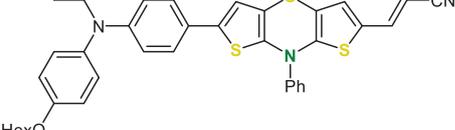
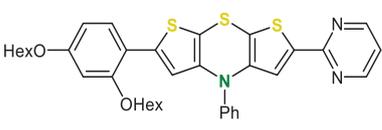
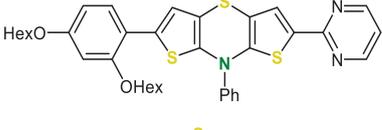
### 3.2.7 Elektronische Eigenschaften 2,6-difunktionalisierter Dithieno[1,4]thiazine

Die elektronischen Eigenschaften sowohl der symmetrisch als auch der unsymmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** wurden analog zu denen der Isomere **1** charakterisiert. Außerdem wurde ein Vergleich mit dem 3,7-Diacceptor-substituierten Phenothiazin **12** angestellt. Im Folgenden wird auch eingehender auf die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften und deren theoretischer Hintergrund eingegangen. Zur Untersuchung der Dithieno[1,4]thiazine hinsichtlich eines Einsatzes als Chromophor kam der Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften ein besonders hoher Stellenwert zu. Zunächst werden jedoch beginnend beim elektronischen Grundzustand die elektrochemischen Eigenschaften diskutiert. Erneut wurden begleitende quantenchemischen Berechnungen auf DFT-Niveau durchgeführt. Für die quantenchemischen Berechnungen zu den elektrochemischen Eigenschaften wurden dieselben Methoden wie bei den Isomeren **1** verwendet, für die Berechnungen zu den photophysikalischen Eigenschaften wurde hingegen das PBE0-Funktional<sup>[165-166]</sup> (als PBE1PBE in Gaussian09 implementiert) ausgewählt, da mit diesem bei den TD-DFT-Berechnungen bessere Resultate als mit dem B3LYP-Funktional erzielt wurden. In Anbetracht der vergrößerten Molekülgeometrien wurde dabei 6-31G\*\*<sup>[70-71]</sup> als Basissatz ausgewählt, mit dem eine gute Balance zwischen Performance und Genauigkeit erreicht werden konnte.

#### 3.2.7.1 Elektrochemische Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16**

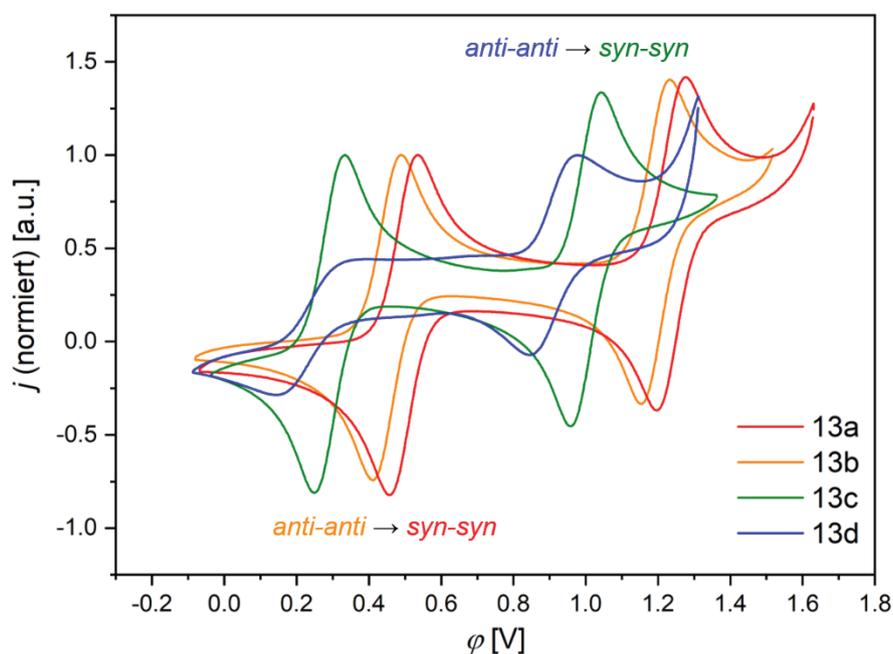
Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften in Dichlormethan mit der Cyclovoltammetrie zeigte, dass die 2,6-difunktionalisierten Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** analog zu den unsubstituierten Stammsystemen **1a** und **1c** ebenfalls zwei reversible Oxidationen aufweisen (Tabelle 17). Die Redoxpotentiale lassen sich sowohl bei den *syn-syn* als auch bei den *anti-anti* Isomeren über einen breiten Potentialbereich einstellen. Der Potentialbereich für die Oxidation  $\Delta E_0$  ist bei den *anti-anti* Isomeren ( $\Delta E_0^{0/+1} = 670$  mV,  $\Delta E_0^{+1/+2} = 610$  mV) jedoch um etwa 10 % breiter als bei den *syn-syn* Isomeren ( $\Delta E_0^{0/+1} = 600$  mV,  $\Delta E_0^{+1/+2} = 550$  mV). Mit Ausnahme von **11b** sind die Redoxpotentiale der *anti-anti* Isomere stets kathodisch gegenüber den gleich substituierten *syn-syn* Isomeren verschoben so wie es schon bei **1a** und **1c** (für die Redoxpotentiale, siehe Tabelle 3) der Fall ist. Die Redoxpotentiale werden einerseits durch Acceptoren anodisch gegenüber **1a** und **1c** verschoben, mit Donoren wird andererseits eine kathodische Verschiebung induziert.

**Tabelle 17.** Redoxpotentiale ( $E_0^{0/+1}$  und  $E_0^{+1/+2}$ ), Semichinonbildungskonstanten  $K_{SEM}$  und die berechneten HOMO-Energien der Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** und des Phenothiazins **12**.

Verbindung	$E_0^{0/+1}$ <sup>a</sup>	$E_0^{+1/+2}$ <sup>a</sup>	$E_{HOMO}$ <sup>b</sup>	$K_{SEM}$	
	[mV]	[mV]	[eV]		
	<b>11a</b>	893	1552	-5.622	$1.46 \cdot 10^{11}$
	<b>11b</b>	915	1522	-5.594	$1.95 \cdot 10^{10}$
	<b>12</b>	1118	-	-5.923	-
	<b>13a</b>	491	1247	-5.232	$6.51 \cdot 10^{12}$
	<b>13b</b>	453	1202	-5.133	$4.95 \cdot 10^{12}$
	<b>13c</b>	291	1000	-4.914	$1.01 \cdot 10^{12}$
	<b>13d</b>	247	916	-4.829	$2.18 \cdot 10^{11}$
	<b>15</b> <sup>c</sup>	491	757	-4.925	$3.12 \cdot 10^4$
	<b>16a</b>	321	1025	-4.915	$8.60 \cdot 10^{11}$
	<b>16b</b>	268	917	-4.837	$9.81 \cdot 10^{10}$
	<b>16d</b>	340	1022	-4.916	$3.63 \cdot 10^{11}$

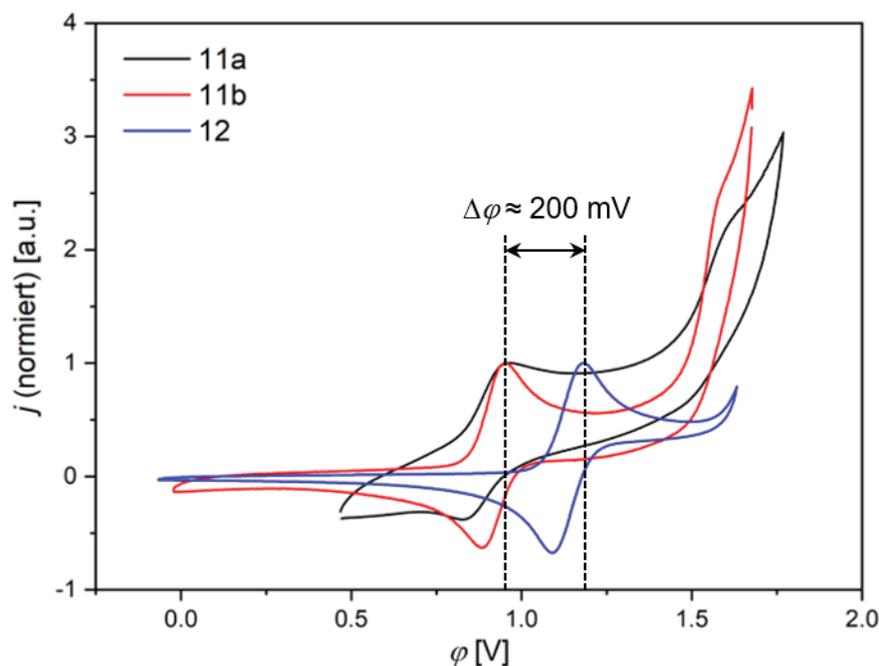
a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $0.1 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs.  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ ; b) PBE0/6-31G\*\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; c) Zusätzliche dritte reversible Oxidation,  $E_0^{+2/+3} = 1462 \text{ mV}$ .

Die Dithieno[1,4]thiazin-Stammsysteme **1a** und **1c** zeichnen sich bereits durch sehr niedrige Oxidationspotentiale aus. Die zweifache Donor-Substitution bei **13d** führt beispielsweise zu einer weiteren deutlichen kathodischen Verschiebung des ersten Oxidationspotentials von über 130 mV gegen **1c**. Dies demonstriert insbesondere das große Potential der *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine für den Einsatz als starker Donor mit flexibel einstellbarer Donorstärke. Per Acceptor-Substitution wurde eine maximale anodische Verschiebung der Oxidationspotentiale von 500 mV von **11a** gegenüber **1a** und von 540 mV von **11b** gegen **1c** erreicht. Dies spricht für eine starke Wechselwirkung der Dithieno[1,4]thiazine mit den Substituenten. Anhand der Cyclovoltammogramme der symmetrisch 2,6-diarylierten Dithieno[1,4]thiazine **13** kann die darauf fußende breite Einstellbarkeit sowie eine stärkere kathodische Verschiebung der Oxidationspotentiale bei den *anti-anti* Isomeren visualisiert werden (Abbildung 53).



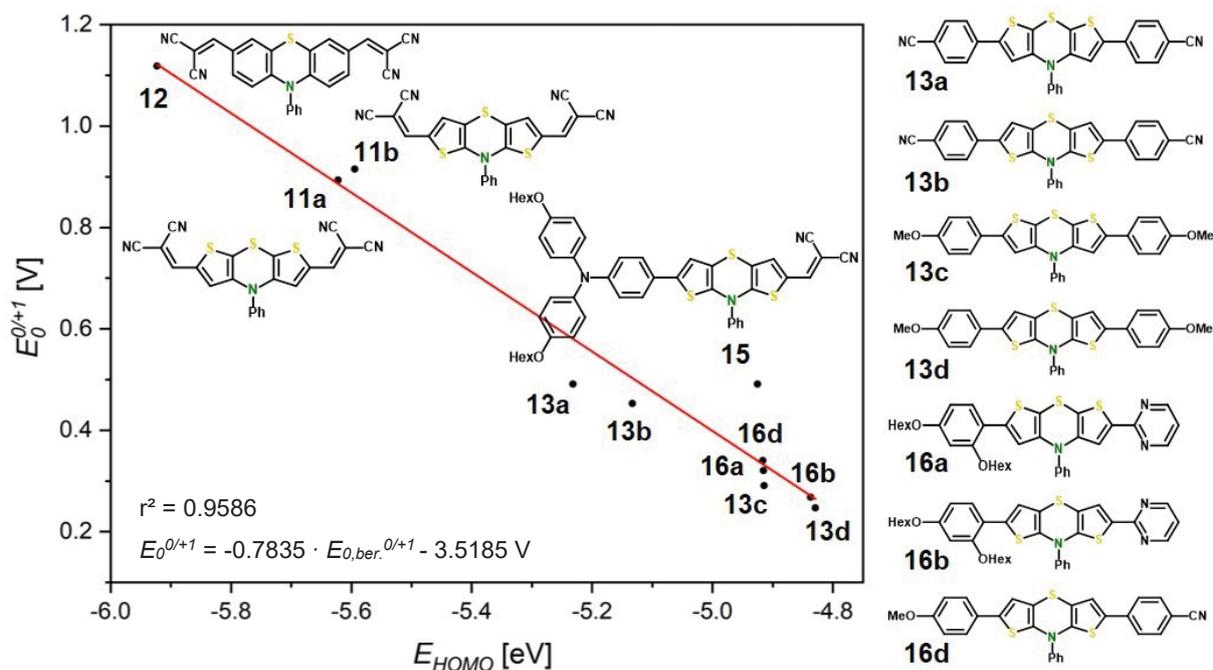
**Abbildung 53.** Cyclovoltammogramme der 2,6-diarylierten Dithieno[1,4]thiazine **13** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $0.1 \text{ M}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs.  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]/[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ ).

Außerdem scheinen die Wechselwirkungen mit den Substituenten größer als beim Phenothiazin zu sein, denn das Oxidationspotential von Phenothiazin **12**, dem Kongener von **11a** und **11b**, ist nur 400 mV anodisch verschoben gegenüber dem in der 3- und 7-Position unsubstituierten Phenothiazin **2**. Dies ist im Einklang mit der quantenchemischen Vorhersage der Wechselwirkung mit Substituenten (siehe Kapitel 3.1.5.5, Tabelle 9) und erscheint in Anbetracht der hohen Polarisierbarkeit der Thiophene<sup>[31]</sup> plausibel. Das Oxidationspotential von Phenothiazin **12** ist zudem um etwa 200 mV anodisch gegen **11a** und **11b** verschoben (Abbildung 54), was der aus den Stammsystemen **1a**, **1c** und **2** abgeleiteten Erwartung entspricht.

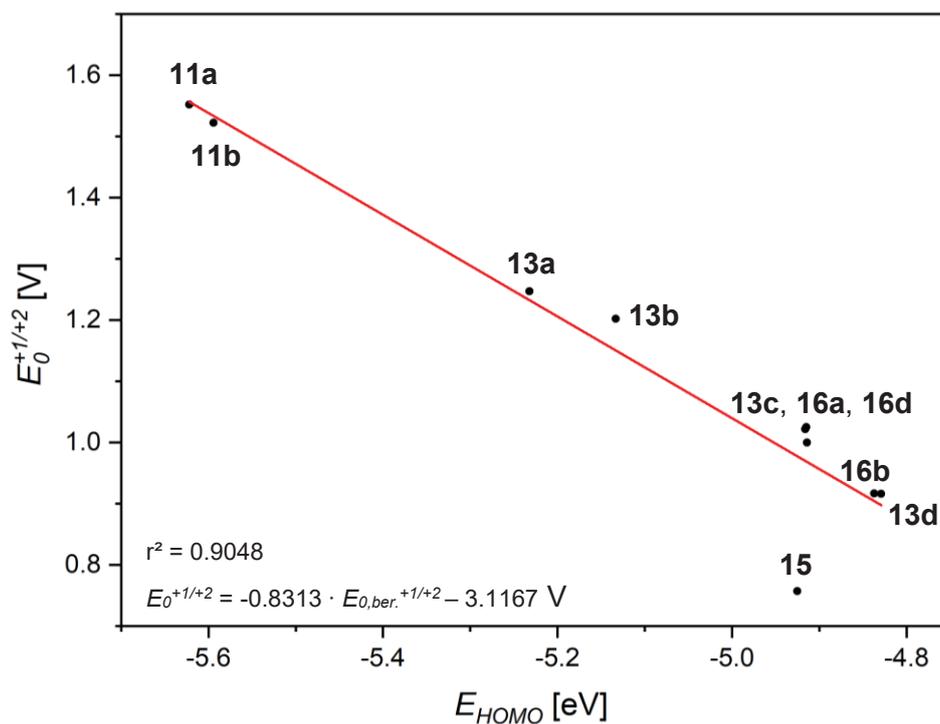


**Abbildung 54.** Cyclovoltammogramme der Dithieno[1,4]thiazine **11** und des Phenothiazins **12** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $0.1 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs.  $[\text{Cp}^*\text{}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*\text{}_2\text{Fe}]^+$ ).

Da es sich bei den Dithieno[1,4]thiazinen **15** und **16** um unsymmetrische Donor-Acceptor-Konjugate handelt, treten gleichzeitig die gegensätzlichen Substituenteneffekte von Donoren und Acceptoren auf. Das Oxidationspotential von **16d** entspricht ungefähr dem Mittelwert der Oxidationspotentiale der Verbindungen **13b** und **13d**. Dass sich die Struktur von **16d** formal aus der Superposition von **13b** und **13d** ergibt, also jeweils einen Substituenten von **13b** und **13d** trägt, deutet eine lineare Beziehung zwischen der Donor- bzw. der Acceptorstärke der Substituenten und den Oxidationspotentialen an. Darüber hinaus deuten die berechneten HOMO-Energieniveaus einen kontinuierlichen Einfluss der implementierten  $\pi$ -Donoren und  $\pi$ -Acceptoren auf die Elektronenstruktur und somit auf die Oxidationspotentiale der Dithieno[1,4]thiazine an. Die Oxidationspotentiale aufgetragen gegen die HOMO-Energien zeigen eine gute lineare Korrelation mit  $r^2 = 0.9586$ . Dabei wurde auch das Phenothiazin **12** berücksichtigt, das sich so wie auch bei den unsubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen **1** (siehe Kapitel 3.1.5.2) in die Reihe eingliedert. Allerdings weicht das Triphenylamin-substituierte Dithieno[1,4]thiazin **15** weit von dem durch die lineare Korrelation angedeuteten Trend ab. Zudem weist **11b** ein größeres Oxidationspotential als **11a** auf, obwohl die HOMO-Energien eine konträre Reihenfolge nahelegen (Abbildung 55). Die lineare Korrelation für die zweite Oxidation mit  $r^2 = 0.9048$  hebt ebenfalls eine große Abweichung von **15** hervor (Abbildung 56).



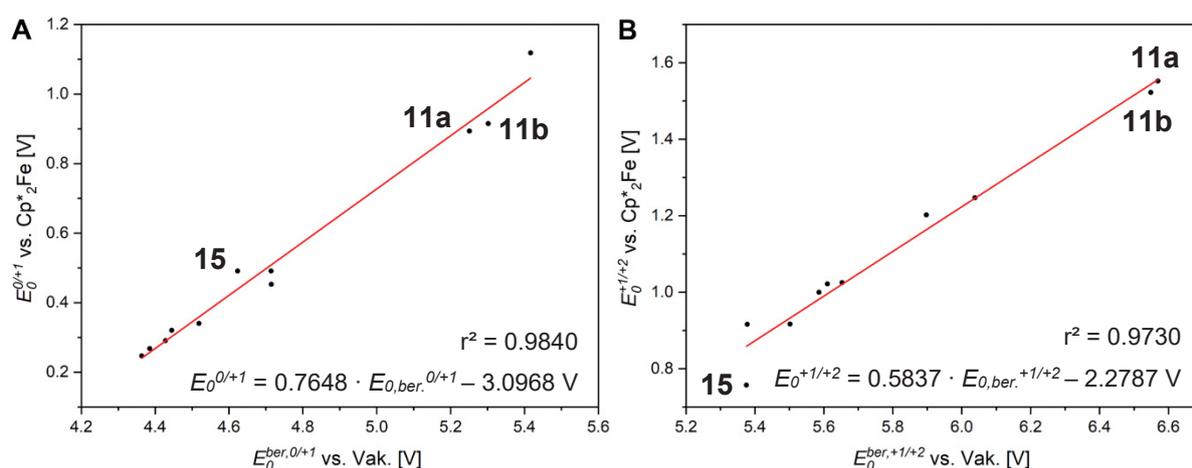
**Abbildung 55.** Lineare Korrelation der HOMO-Energien (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) der Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** sowie des Phenothiazins **12** mit den ersten Oxidationspotentialen.



**Abbildung 56.** Lineare Korrelation der HOMO-Energien (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) der Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** sowie des Phenothiazins **12** mit den zweiten Oxidationspotentialen.

Die elektronischen Eigenschaften der unsubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **1** werden maßgeblich von der unterschiedlichen Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen infolge der Benzo-

Thieno-Anellierung beeinflusst, was allein durch die HOMO-Energien nicht wiedergegeben werden kann. Beim *anti-anti* Isomer **1c** zeigt sich eine besonders große Stabilisierung des Radikalkations, das durch die Monooxidation gebildet wird (siehe Kapitel 3.1.5.5). Dies legt die Vermutung nahe, dass die vergleichsweise schlechte Korrelation von **11b** und **15** mit der HOMO-Energie auf Konjugationseffekte zurückzuführen ist. Allerdings ist eine dominierende Destabilisierung der positiven Ladung des Radikalkations durch die starken Acceptoren im *anti-anti* Isomer **11b** im Vergleich zum *syn-syn* Isomer **11a** als Ursache für das unerwartet hohe Oxidationspotential von **11b** unwahrscheinlich. Das zweite Oxidationspotential von **11b** müsste dann ebenfalls größer als das von **11a** sein, weil dieser Effekt bei den Dikationen auch zum Tragen käme, was aber nicht beobachtet wurde. Zur Aufklärung des unerwarteten Redoxverhaltens wurden die Redoxpotentiale quantenchemisch berechnet (Abbildung 57). Dabei wurde das gleiche Verfahren wie bei den Isomeren **1** verwendet (siehe Gleichung 7, Kapitel 3.1.5.2). Alle für die Berechnung erforderlichen freien Enthalpien sind im Anhang (Kapitel 5.1, Tabelle 37 und Tabelle 38) aufgelistet. Zunächst konnte die Vermutung bekräftigt werden, dass Konjugationseffekte wie schon bei den Isomeren **1** eine entscheidende Rolle spielen. Im Vergleich zu der Korrelation der Oxidationspotentiale mit den HOMO-Energien wurden nicht nur bessere lineare Korrelationen erhalten, sondern auch die Hierarchie der Oxidationspotentiale von **11a** und **11b** korrekt wiedergegeben. Zudem folgt **15** dem allgemeinen Trend besser. Demzufolge können die Korrelationen auch zur Vorhersage der Redoxpotentiale von unbekanntem 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen herangezogen werden.



**Abbildung 57.** Lineare Korrelation zwischen den experimentell bestimmten ersten (A) und zweiten (B) Redoxpotentiale  $E_0$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $0.1 \text{ M}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs.  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]/[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ ) und den berechneten Redoxpotentiale  $E_{0,ber}$  (uB3LYP/6-311G\*, SMD  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) der Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** sowie des Phenothiazins **12**. Die berechneten Redoxpotentiale wurden nicht referenziert und sind deshalb gegen das Vakuum angegeben.

Die Oxidationspotentiale von **11b** und **15** scheinen nach eingehender Analyse der Berechnungen aufgrund von Solvatationseffekten nur schlecht mit den HOMO-Energien zu korrelieren. Bei **11b** liegt das berechnete Oxidationspotential in der Gasphase unter dem von **11a**, wie es eingangs ausgehend von den HOMO-Energien und den Oxidationspotentialen der Stammsysteme **1a** und **1c** erwartet wurde. Vermutlich ist dies die Folge der im Vergleich zu den *syn-syn* Isomeren stärkeren Substituenten-Wechselwirkung bei den *anti-anti* Isomeren, was bei **11a** und **11b** einen deutlichen Polaritätsunterschied induziert. Die berechneten Dipolmomente  $\mu$  der Grundzustandsgeometrien sind damit im Einklang (Tabelle 18). Bei **15** weicht das berechnete Oxidationspotential in der Gasphase im Gegensatz zur Simulation in Dichlormethan sehr weit von den übrigen Werten ab (etwa um die zweifache Standardabweichung). Es kann also ebenfalls ein Solvatationseffekt angenommen werden. Der große Effekt ist auf das relativ große Dipolmoment dieses linearen Donor-Acceptor-Konjugates zurückzuführen. Bei den übrigen 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen sind zwar ebenfalls teilweise deutliche Polaritätsunterschiede zu erkennen, wegen der größeren Differenz der Oxidationspotentiale wirken sie sich aber nicht auf deren Hierarchie aus.

**Tabelle 18.** Berechnete Dipolmomente  $\mu$  der Grundzustandsgeometrien (uB3LYP/6-311G\*).

Thiazin	$\mu$ [D]	Thiazin	$\mu$ [D]
<b>11a</b>	8.01	<b>13d</b>	1.84
<b>11b</b>	11.27	<b>15</b>	13.69
<b>12</b>	4.99	<b>16a</b>	3.88
<b>13a</b>	2.83	<b>16b</b>	3.34
<b>13b</b>	4.27	<b>16d</b>	7.76
<b>13c</b>	4.96		

Bisher kann resümiert werden, dass die 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine den Trends folgen, die sich aus der Elektronenstruktur und den damit verknüpften elektronischen Eigenschaften der Stammsysteme **1** ergeben. Die *anti-anti* Isomere wechselwirken stärker mit den Substituenten als die *syn-syn* Isomere und sind generell leichter oxidierbar, was im Einzelfall aber vom Substituenten abhängen kann.

Die  $K_{SEM}$ -Werte sind bei den meisten *syn-syn* Isomeren größer als bei den entsprechend substituierten *anti-anti* Isomeren und zudem um mehrere Größenordnungen kleiner als bei den unsubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen **1a** und **1c** (Tabelle 17). Die 2,6-Disubstitution verringert die Stabilisierung der Radikalkationen also scheinbar deutlich. Zudem scheinen die *syn-syn* Isomere nun teilweise die besser stabilisierten Radikalkationen auszubilden. Im Vergleich zu anderen redoxaktiven Systemen<sup>[35]</sup> sind sie mit  $K_{SEM}$ -Werten in der Größenordnung von  $10^{10}$  –

$10^{12}$  jedoch stark stabilisiert. Zur Bewertung der experimentell bestimmten  $K_{SEM}$ -Werte wurden jeweils die relativen Stabilitäten der Radikalkationen und der Dikationen anhand der Differenzen der Gesamtenergien  $\Delta E$  eines Isomerenpaares berechnet (Tabelle 19). Da die berechneten und experimentell bestimmten Oxidationspotentiale mit der gewählten Methode (uB3LYP/6-311G\*, SMD-Modell für die Solvatation) gut korrelieren, kann von einer verlässlichen Wiedergabe der relativen Stabilitäten ausgegangen werden. Schließlich zeigte sich, dass den Berechnungen zufolge die Radikalkationen aller *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine besser als die Radikalkationen der isomeren *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine stabilisiert sind. Dies trifft außerdem auch auf die Dikationen zu. Der entscheidende Unterschied ist aber, dass die Dikationen im Verhältnis zu den Radikalkationen bei den *anti-anti* Isomeren deutlich stärker im Vergleich zu den *syn-syn* Isomeren stabilisiert werden.

**Tabelle 19.** Quantenchemisch berechnete relative Stabilitäten der Radikal- und Dikationen der *anti-anti* und *syn-syn* Isomere (uB3LYP/6-311G\*)

verglichene Isomere (Differenz)	$\Delta E_{Radikalkation}$ [eV]	$\Delta E_{Dikation}$ [eV]
<b>11b – 11a</b>	-0.088	-0.198
<b>13b – 13a</b>	-0.069	-0.269
<b>13d – 13c</b>	-0.061	-0.284
<b>16b – 16a</b>	-0.082	-0.265
<b>1c – 1a</b>	-0.050	-0.151

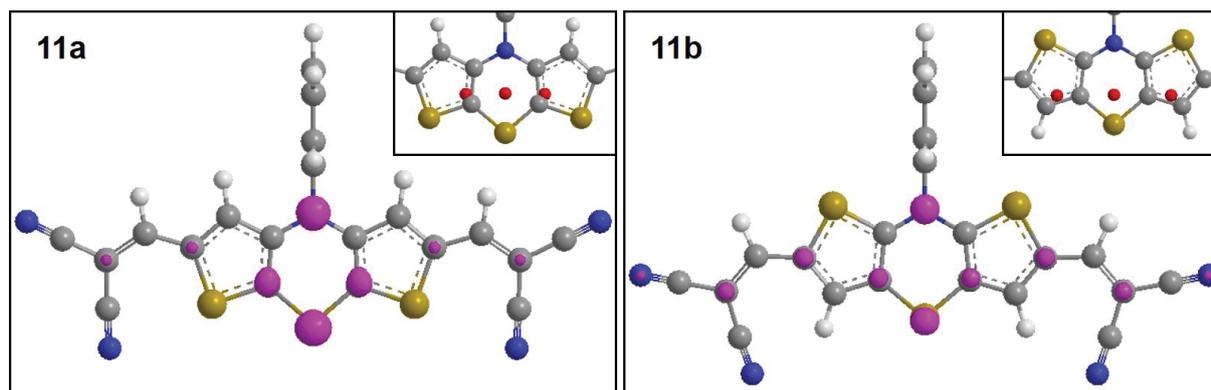
Es zeigt sich, dass sich die  $K_{SEM}$ -Werte in diesem Fall nicht zur Beurteilung der relativen Stabilität der Radikalkationen eignen. Da die  $K_{SEM}$ -Werte selbst unter anderem von der Stabilisierung der Dikationen abhängen (siehe Gleichung 8) – diese aber bei den *anti-anti* Isomeren deutlich stärker stabilisiert werden – wird die Stabilisierung der Radikalkationen der *syn-syn* Isomere in Relation zu den *anti-anti* Isomeren wahrscheinlich überschätzt. Durch die Substitution verringern sich die Potentialdifferenzen zwischen der ersten und zweiten Oxidation bei den *anti-anti* Isomeren stärker als bei den *syn-syn* Isomeren. Die stärkere Wechselwirkung des *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazins mit 2,6-Substituenten kann auch diesen Effekt qualitativ erklären, weil so eine effektivere Delokalisierung ermöglicht wird. Wie auch bei der Vorhersage der Positionsabhängigkeit der Donorstärke (siehe Kapitel 3.1.5.4, Tabelle 9) wurde dies anhand der Rotationsbarrieren der Substituenten  $\Delta G^\ddagger$  demonstriert. Ein Vergleich der Rotationsbarrieren am Beispiel der Dithieno[1,4]thiazine **11** bestätigt nicht nur erneut die stärkere Wechselwirkung des *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazins mit dem Substituenten, sondern auch die vermutete größere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen auf die Substituenten im Dikation als im Radikalkation. Die Rotationsbarrieren sind einerseits in der Neutralverbindung, im

Radikalkation und im Dikation jeweils beim *anti-anti* Isomer größer. Andererseits sind die Barrieren bei beiden Isomeren bei den Dikationen größer als bei den Radikalkationen, was auf die stärkere Stabilisierung der Dikationen relativ zu den Radikalkationen hinweist (Tabelle 20).

**Tabelle 20.** Berechnete Barrieren der Rotation eines Acceptor-Substituenten  $\Delta G^\ddagger$  der Dithieno[1,4]thiazine **11** (uB3LYP/6-311G\*) in den Neutralverbindungen (0), den Radikalkationen (+) und den Dikationen (2+).

Verbindung	$\Delta G^\ddagger(0)$ [kcal/mol]	$\Delta G^\ddagger(+)$ [kcal/mol]	$\Delta G^\ddagger(2+)$ [kcal/mol]
<b>11a</b>	10.42	6.47	8.23
<b>11b</b>	10.84	6.83	8.57

Die stärkere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte auf die Substituenten bei den *anti-anti* Isomeren kann beispielsweise mit der Spindichteverteilung der Radikalkationen **11a**<sup>+</sup> und **11b**<sup>+</sup> illustriert werden (Abbildung 58).



**Abbildung 58.** Spindichteverteilungen der Radikalkationen **11a**<sup>+</sup> und **11b**<sup>+</sup> in pink und Schwerpunkte der Spindichteverteilungen des gesamten Moleküls sowie jeweils rechts und links der Symmetrieachse in rot (uB3LYP/6-311G\*).

Der  $K_{SEM}$ -Wert von **15**, der im Vergleich zu den übrigen 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen um mehr als den Faktor  $10^6$  niedriger liegt, hebt die Bedeutung der Stabilisierung der Dikationen hervor. Das Dikation **15**<sup>2+</sup> scheint besonders stabilisiert zu sein, was wahrscheinlich auf den starken Triphenylamin-Donor zurückzuführen ist. In diesem Sonderfall wurde außerdem eine reversible dritte Oxidation im Messfenster beobachtet. Hierfür ist ebenfalls der Triphenylamin-Donor verantwortlich, da Triphenylamine selbst reversibel oxidierbar sind.<sup>[167]</sup>

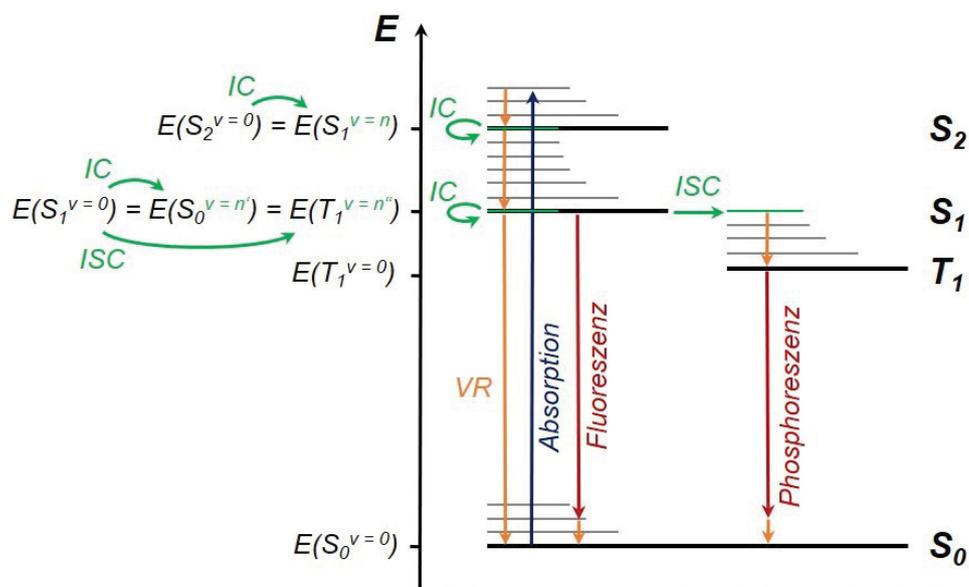
### 3.2.7.2 Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie<sup>[168-169]</sup>

Atome und Moleküle wechselwirken mit elektromagnetischer Strahlung. Abhängig von der Energie dieser Strahlung können verschiedenste Prozesse adressiert werden. Dabei ist die Resonanzbedingung (Gleichung 12) von zentraler Bedeutung.

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \text{(Gleichung 12)}$$

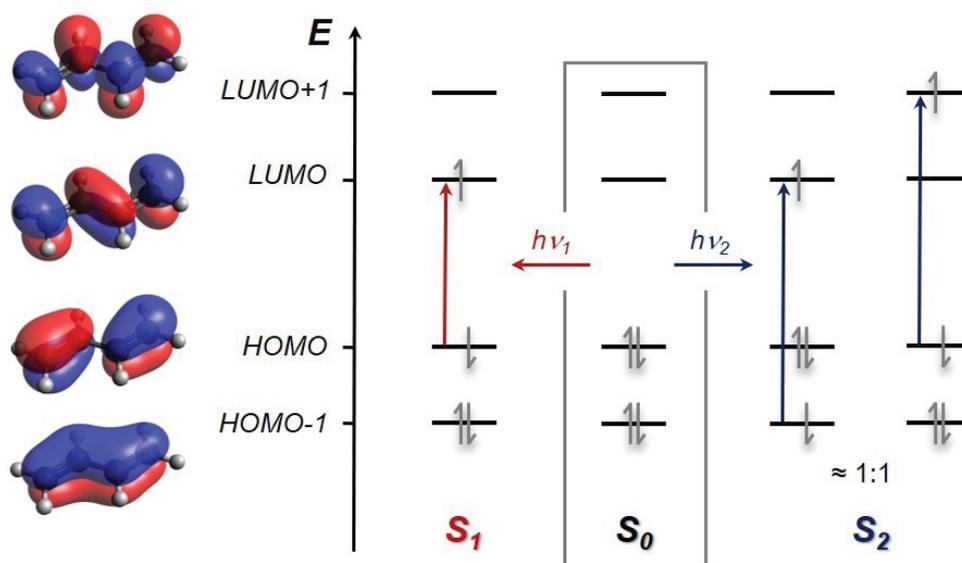
Die Energie der elektromagnetischen Strahlung, die zu der Photonenfrequenz  $\nu$  proportional ist, muss der Energiedifferenz  $\Delta E$  entsprechen, die zur Anregung eines Prozesses notwendig ist. Die Anregung von Kernen, von molekularen Rotationen und Schwingungen oder auch der Elektronen sind dabei beispielsweise möglich. Eine Vielzahl von Spektroskopiemethoden wurde zu deren Untersuchung entwickelt. Zum Beispiel können mit der NMR-Spektroskopie Kernspinanregungen (Radiowellen, MHz-Frequenzbereich) und mit der Mikrowellen- bzw. Infrarot-Spektroskopie Rotationen (GHz-Frequenzbereich) und Molekülschwingungen (THz-Frequenzbereich) untersucht werden. Im Frequenzbereich von UV-Strahlung und sichtbarem Licht ( $\nu(\text{UV/vis}) \approx 10^2 - 10^4$  THz) können hingegen Anregungen der Valenzelektronen stattfinden. Diese sind nicht nur direkt für den augenscheinlichen Farbeindruck der Materie verantwortlich. Angeregte Zustände der Elektronen spielen unter anderem eine fundamentale Rolle in der Chemie des Lebens wie dem Sehprozess selbst oder der Photosynthese.

Jener Farbeindruck wird durch die Absorption eines bestimmten Anteils des sichtbaren Lichtes erzeugt. Neben der Absorption, die einen elektronisch angeregten Zustand erzeugt, kann aber auch die Emission von Photonen ausgehend von einem solchen elektronisch angeregten Zustand erfolgen. Diese Vorgänge können anhand eines Jabłoński-Diagramms (Abbildung 59) veranschaulicht werden. Grundsätzlich können ausgehend vom elektronischen Grundzustand  $S_0$  je nach eingestrahelter Photonenenergie verschiedene elektronisch angeregte Zustände  $S_n$  (hier die beiden energetisch niedrigsten  $S_1$  und  $S_2$ ) populiert werden.



**Abbildung 59.** Jabłoński-Diagramm für Übergänge zwischen dem elektronischen (Singulett-)Grundzustand ( $S_0$ ), den ersten beiden elektronisch angeregten Singulettzuständen ( $S_1$  und  $S_2$ ) und dem ersten angeregten Triplettzustand ( $T_1$ ). Die Energieniveaus der Molekülschwingungen mit der Schwingungsquantenzahl  $v$  sind in grau dargestellt und durch die Annahme eines harmonischen Oszillators angenähert (äquidistante Energieniveaus). Die Übergänge zwischen den angeregten Zuständen via innerer Umwandlung (*internal conversion, IC*) und *intersystem crossing (ISC)* sind grün hervorgehoben. Nichtstrahlende Übergänge zwischen Schwingungsniveaus (vibronische Relaxation, *VR*) sind in orange dargestellt. Strahlende Zerfälle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für den  $S_1$  und den  $T_1$  in rot, die Anregung am Beispiel der Lichtabsorption ist in blau kenntlich gemacht. Der nichtstrahlende Zerfall des  $T_1$  via *ISC* und *VR* ist ebenfalls nicht dargestellt.

Am Beispiel des Butadiens soll der Zusammenhang zwischen elektronischen Zuständen und den aus der Anregung resultierenden unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen qualitativ veranschaulicht werden (Abbildung 60).



**Abbildung 60.** Veranschaulichung elektronisch angeregter Zustände von konjugierten  $\pi$ -Systemen anhand der Grenzorbitalbesetzung am Beispiel des Butadiens (B3LYP/6-31G).

Bei vielen organischen Chromophoren handelt es sich um konjugierte  $\pi$ -Systeme,<sup>[125,155]</sup> deren Photophysik von den Grenzorbitalen bestimmt wird. Die Besetzung, die dem  $S_1$  entspricht, resultiert im Falle der Butadiens aus dem niederenergetischsten Orbitalübergang (HOMO  $\rightarrow$  LUMO), was im Allgemeinen häufig zutrifft. Die dem  $S_2$  entsprechende Besetzung lässt sich als Superposition aus den energetisch höher gelegenen Übergängen (HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO und HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1, ca. 1:1) konstruieren. Dies verdeutlicht außerdem, dass der elektronische Zustand und die Elektronenkonfiguration nicht als äquivalent anzusehen sind. Für die Interpretation der spektroskopischen Daten sind Elektronenkonfigurationen dennoch hilfreich. Die elektronischen Zustände koppeln überdies unter anderem mit den Schwingungszuständen (Abbildung 59). Daraus resultieren sogenannte vibronische Übergänge. Zwischen den Schwingungszuständen finden schnelle Übergänge ohne das Auftreten von Lumineszenz, also strahlungslos, statt. Durch diese vibronische Relaxation (*VR*) kann die Anregungsenergie als Schwingungs- bzw. Wärmeenergie dissipiert werden. Auch wenn eine Lumineszenz aus jedem elektronisch angeregten Zustand möglich ist, wird in der Regel nur die Emission des niederenergetischsten angeregten Zustands beobachtet. Dies ist als Kasha-Regel bekannt und begründet sich in schnellen strahlungslosen Übergängen zwischen den angeregten elektronischen Zuständen. Bei dieser inneren Umwandlung (*internal conversion, IC*) findet ein isoenergetischer Übergang in einen passenden schwingungsangeregten Zustand eines tieferliegenden elektronischen Zustandes statt. Da die Energiedifferenz zwischen den angeregten Zuständen  $\Delta E_{el}$  bei den höheren angeregten Zuständen im allgemeinen immer kleiner wird und die *IC*-Geschwindigkeitskonstante  $k_{IC}$  in etwa exponentiell mit dieser Energiedifferenz ansteigt (Gleichung 13), führen *IC* und *VR* zu einer schnellen strahlungslosen Depopulierung der höheren angeregten Zustände.

$$k_{IC} \sim e^{-\Delta E_{el}} \quad \text{(Gleichung 13)}$$

Die angeregten Zustände können sowohl als Singulett als auch als Triplett auftreten. Ein strahlender Übergang ausgehend von einem Singulettzustand wird als Fluoreszenz bezeichnet. Der strahlende Übergang ausgehend von einem Triplettzustand in den elektronischen Singulettgrundzustand wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Weil sich dabei der Gesamtspin ändert, ist die Phosphoreszenz wegen der Impulserhaltung spinverboten. Die Erhaltung des Gesamtspins kann aber zum Beispiel durch die Spin-Bahn-Kopplung erreicht werden. Triplett- und Singulettzustände können sich ähnlich wie bei der *IC* ineinander umwandeln. Der Prozess wird als *intersystem crossing (ISC)* bezeichnet. Werden Energietransferprozesse und Reaktionen im angeregten Zustand vernachlässigt, führen also grundsätzlich drei Prozesse – *IC*, *ISC* und Fluoreszenz – zur Depopulierung des  $S_1$ . Die relative Geschwindigkeit dieser Prozesse bestimmt die Effizienz der Fluoreszenz. Die interne Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$ , das Verhältnis der Anzahl  $N$  der absorbierten und

emittierten Photonen, kann über die strahlende Geschwindigkeitskonstante  $k_R$ , die IC-Geschwindigkeitskonstante  $k_{IC}$  und die ISC-Geschwindigkeitskonstante  $k_{ISC}$  ausgedrückt werden (Gleichung 14).

$$\Phi_F = \frac{N_{Em}}{N_{Abs}} = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (\text{Gleichung 14})$$

Die Geschwindigkeitskonstanten können über Fermis Goldene Regel (Gleichung 15),<sup>[92]</sup> die die Übergangswahrscheinlichkeit  $\lambda$  zwischen dem Endzustand  $j$  und dem Anfangszustand  $i$  angibt, verallgemeinert werden.

$$\lambda_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho_j \cdot \langle \Psi_j | V | \Psi_i \rangle^2 \quad (\text{Gleichung 15})$$

Je größer die Zustandsdichte des Endzustandes  $\rho$  und die Kopplung zwischen  $i$  und  $j$  sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs und damit dessen Geschwindigkeit. Die Kopplung hängt neben dem Operator der Kopplung  $V$  vom Überlapp der Wellenfunktionen  $\Psi$  der Zustände ab. Folglich sollte ein großer Überlapp der Wellenfunktionen, die in organischen  $\pi$ -Systemen häufig gut mit den Grenzorbitalen korrelieren (Abbildung 60) zu einer intensiven Fluoreszenz sowie Absorption führen. Aus diesem Grund handelt es sich bei  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen häufig um intensivere Übergänge als bei Charge-Transfer-Übergängen. Bei Donor-Acceptor-Konjugaten, einem häufigen Vertreter von organischen Chromophoren, können solche Charge-Transfer-Übergänge auftreten, die sich durch große Ladungsverschiebungen zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand auszeichnen. Damit verbunden sind große Verschiebungen der Schwerpunkte der Wellenfunktionen, die mit einem relativ kleinen Überlappungsintegral einhergehen. Als Beispiel hierfür sind Acceptor-substituierte Phenothiazine zu nennen, die neben den Charge-Transfer-Übergängen immer auch intensivere Phenothiazin-zentrierte  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge aufweisen.<sup>[138]</sup> Ein experimentelles Maß für die Stärke einer Absorption ist der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$ , der aus dem Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 16) abgeleitet werden kann.

$$E(\lambda) = \log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (\text{Gleichung 16})$$

$E$	Extinktion
$\lambda$	Wellenlänge
$I$	Lichtintensität nach dem Probendurchgang
$I_0$	Lichtintensität vor dem Probendurchgang
$c$	Konzentration der Probe
$d$	Schichtdicke der Probenlösung

Dabei wird die Abschwächung der Lichtintensität infolge der Absorption gemessen. Nur bei hinreichend kleiner Konzentration ( $c \leq 10^{-1}$  M) ist jedoch Linearität gegeben, weil sonst unter anderem die Lichtstreuung zusätzlich signifikant zu der Intensitätsabschwächung beiträgt. Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  skaliert mit der Oszillatorstärke  $f$  (Gleichung 17).

$$f \sim \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (\text{Gleichung 17})$$

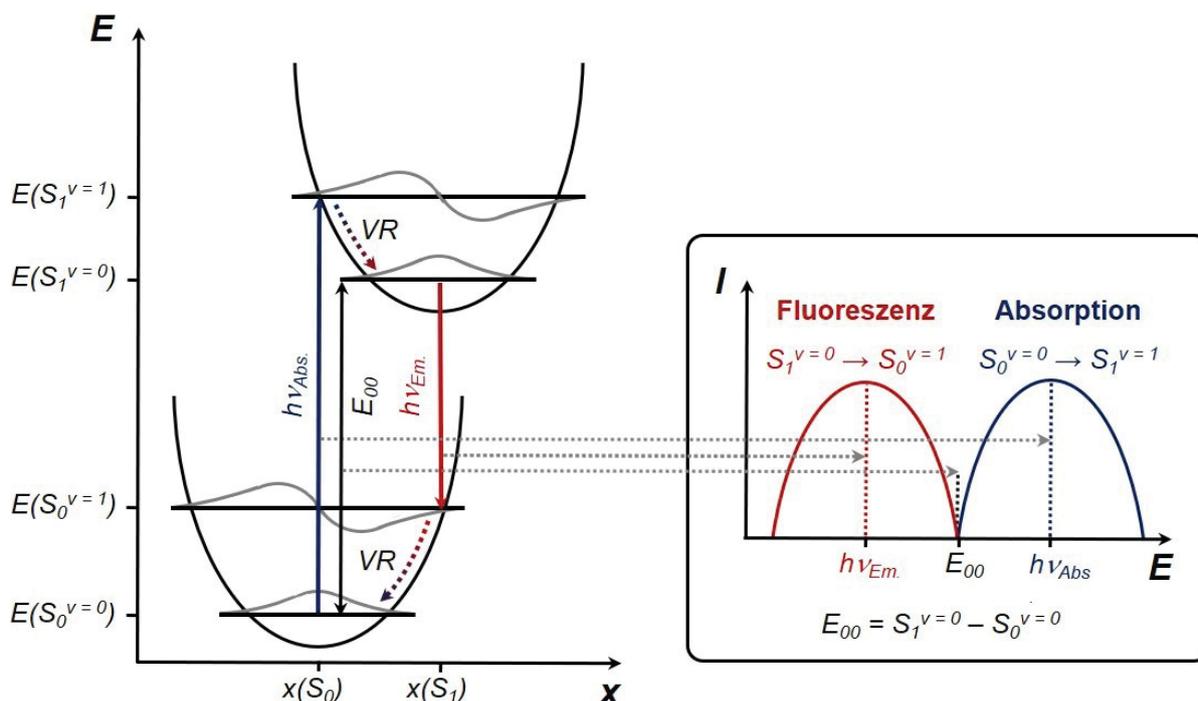
Diese skaliert wiederum mit dem Übergangsdipolmoment  $\mu$  gewichtet mit der mittleren Absorptionsfrequenz der betreffenden Bande  $\bar{\nu}$  (Gleichung 18).

$$f \sim \bar{\nu} \cdot |\mu|^2 \quad (\text{Gleichung 18})$$

Das Übergangsdipolmoment stellt bei der Absorption und der Emission den Operator der Kopplung  $V$  zwischen für den Wellenfunktionen der elektronischen Zustände dar. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung lassen sich die Kernanteile  $\chi$  sowie die elektronischen Anteile  $\varphi$  der Wellenfunktionen separieren und es lässt sich annehmen, dass  $\mu$  nur auf die Elektronen wirkt. Das sich dabei ergebende Integral über das Produkt der Schwingungswellenfunktionen wird als Franck-Condon-Faktor  $FC$  bezeichnet. Man erhält damit eine alternative Form von Fermis Goldener Regel für vibronische Übergänge (Gleichung 19).

$$\lambda_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho_j \cdot \langle \chi_j | \chi_i \rangle^2 \cdot \langle \varphi_j | \hat{\mu} | \varphi_i \rangle^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho_j \cdot \mathbf{FC}^2 \cdot |\mu_{ij}|^2 \quad (\text{Gleichung 19})$$

Neben dem Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen bestimmt also auch unter anderem der  $FC$  die Geschwindigkeit des Absorptions- und Emissionsvorgangs. Damit lässt sich mit dem Franck-Condon-Prinzip die Intensitätsverteilung von Absorptions- und Emissionsspektren konstruieren (Abbildung 61). Der vibronische Übergang findet bevorzugt bei großen  $FC$  statt, also beim größten Überlapp der Schwingungswellenfunktionen. Da sich die Molekülgeometrie der elektronisch angeregten Zustände in der Regel relativ zum Grundzustand ändert, ist nicht zwangsläufig der  $FC$  zwischen den Schwingungsgrundzuständen maximal. Plausibel erscheinen solche Geometrieänderungen vor dem Hintergrund, dass bei der Photoanregung antibindende Orbitale populiert und bindende depopuliert werden (siehe auch Abbildung 60), was mit Änderungen der Bindungsverhältnisse einhergeht. Bei Phenothiazinen treten mit der Planarisierung im  $S_1$  große Strukturänderungen auf.<sup>[61]</sup> Zu beachten ist allerdings, dass die Geometrie nicht instantan mit dem Übergang (Zeitskala  $\approx 10^{-15}$  s), sondern auf der im Vergleich langsameren Zeitskala der Molekülschwingungen ( $\approx 10^{-13}$  s) relaxiert. Die Geometrie ändert sich beim Übergang demzufolge nicht, was die vertikalen Übergänge im Franck-Condon-Diagramm begründet.



**Abbildung 61.** Vereinfachte Konstruktion des Absorptionsspektrums (blau) und Fluoreszenzspektrums (rot) mithilfe des Franck-Condon-Prinzips. Die Potentialkurven der Molekülschwingungen im Grundzustand ( $S_0$ ) und im ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ) wurden mit dem harmonischen Oszillator genähert und zur besseren Übersichtlichkeit jeweils nur die niedrigsten beiden Schwingungsniveaus ( $v=0$  und  $v=1$ ) dargestellt. Die zugehörigen Schwingungswellenfunktionen sind in grau angedeutet. Die Molekülgeometrie wird in diesem eindimensionalen Fall mit der Koordinate  $x$  wiedergegeben.

Eine wichtige Messgröße der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie ist die Stokes-Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}$ . Diese ist die Energiedifferenz (hier über die direkt zur Energie proportionalen Wellenzahlen ausgedrückt) zwischen den Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzbanden mit den korrespondierenden Wellenlängen  $\lambda_{abs}$  und  $\lambda_{em}$  (Gleichung 20).

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{abs}} - \frac{1}{\lambda_{em}} \quad (\text{Gleichung 20})$$

Diese ist die Folge des Energieverlustes durch die Schwingungsrelaxation nach den Franck-Condon-Übergängen bzw. den vibronischen Übergängen. Weiterhin folgt eine näherungsweise Spiegelbildlichkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren aus dem Franck-Condon-Diagramm und, dass die Energiedifferenz des schwingungsrelaxierten  $S_0$  und  $S_1$  ( $E_{00}$ ) näherungsweise am Schnittpunkt der Spektren abgelesen werden kann.

Zudem sind die Spektren abhängig von der Lösungsumgebung. Ist bei Messungen in der Gasphase häufig noch die Schwingungspropagation aufgelöst, ergeben sich bei Messungen in Lösung eher strukturlose Banden. Neben der natürlichen Linienverbreiterung, die auch in der Gasphase auftritt, kommen in Lösung zusätzliche Wechselwirkungen hinzu, die zu einer stärkeren Linienverbreiterung führen. Insbesondere die Lösungsmittelpolarität kann sich stark auswirken, wenn das vermessene Molekül selbst polar ist oder sich die Polarität der

elektronischen Zustände unterscheidet. Beispielsweise bei den bereits erwähnten Charge-Transfer-Übergängen kommt es zu einer solchen Änderung der Polarität und infolgedessen zu einer unterschiedlichen Stabilisierung von  $S_0$  und  $S_1$ . Ist das Dipolmoment des  $S_1$  größer als das des  $S_0$ , dann wird der  $S_1$  mit steigender Lösungsmittelpolarität relativ zum  $S_0$  immer weiter stabilisiert und man spricht von einer positiven Solvatochromie. Dadurch vergrößert sich die Stokes-Verschiebung. Im umgekehrten Fall, einem polareren  $S_0$ , liegt per Definition eine negative Solvatochromie vor, die mit einer Verringerung der Stokes-Verschiebung einhergeht. Klassische Beispiele für Systeme mit positiver Solvatochromie sind Donor-Acceptor-Konjugate. Eine eindrucksvolle positive Emissionssolvatochromie, bei der sich das Emissionsmaximum über einen weiten Teil des sichtbaren Lichtspektrums verschiebt, wurde bei substituierten Chinoxalinen beobachtet<sup>[133]</sup> (für die Struktur, siehe Schema 33). Die Solvatochromie lässt sich mit der Lippert-Mataga-Gleichung quantifizieren (Gleichung 21).

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta f}{2\pi\epsilon_0 h c a^3} \cdot |\Delta\mu|^2 + k \quad (\text{Gleichung 21})$$

$\Delta\tilde{\nu}$	Stokes-Verschiebung
$\Delta f$	Orientierungspolarisierbarkeit
$\epsilon_0$	Permittivitätskonstante ( $8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$h$	Plancksches Wirkungsquantum ( $6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )
$c$	Vakuumllichtgeschwindigkeit ( $2.9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$a$	Radius der Lösungsmittelkavität
$ \Delta\mu $	Änderung des Dipolmomentes zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand
$k$	Konstante

Die Orientierungspolarisierbarkeit des jeweiligen Lösungsmittels berechnet sich aus der Permittivität  $\epsilon_r$  und dem Brechungsindex  $n$  (Gleichung 22).

$$\Delta f = \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{Gleichung 22})$$

Darüber hinaus werden im Folgenden zwei weitere Methoden beschrieben, die für die Auswertungen in der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind. Die experimentelle Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$  wurde mithilfe der Relativmethode durchgeführt (Gleichung 23).<sup>[93]</sup> Dabei wird der linearere Zusammenhang zwischen der Anzahl der absorbierten und emittierten Photonen ausgenutzt (siehe Gleichung 14). Die Anzahl der theoretisch absorbierten Photonen kann nach dem Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 16) bei bekannter eingestrahelter Lichtleistung berechnet werden. Die Anzahl der emittierten Photonen ist proportional zum Integral des Fluoreszenzspektrums  $F$ . Durch die Referenzierung gegen einen Standard mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_{F,S}$ , der unter identischen Bedingungen gemessen wird, hebt sich die Abhängigkeit von der Lichtintensität auf und man

erhält die relative Anzahl der emittierten Photonen. Eine Berücksichtigung der Brechungsindices  $n$  erlaubt die Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln von Probe und Standard.

$$\Phi_F = \Phi_{F,S} \cdot \frac{\frac{\partial}{\partial E} F}{\frac{\partial}{\partial E} F_S} \cdot \left(\frac{n}{n_S}\right)^2 \quad (\text{Gleichung 23})$$

Da das Lambert-Beer-Gesetz die Bestimmung von Konzentrationen oder aber die relative Verfolgung von Konzentrationsverläufen erlaubt, kann die Absorptionsspektroskopie auch für Titrationsexperimente genutzt werden. Bei einer Säure-Base-Titration wird der pKs-Wert zum Beispiel aus dem Halbäquivalenzpunkt bestimmt ( $\text{pH} = \text{pKs}$ ). Wenn sich durch die reversible Protonierung eines Chromophors dessen Absorptionsspektrum ändert, dann können die relativen Konzentrationsverläufe der protonierten und nicht protonierten Spezies anhand der Ab- und Zunahme ihrer Absorptionsintensitäten in Abhängigkeit des pH-Wertes verfolgt werden. Somit können auch der Halbäquivalenzpunkt und der pKs-Wert bestimmt werden.

### 3.2.7.3 Photophysikalische Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16**

Die photophysikalischen Eigenschaften der 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** wurden mittels UV/vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie in Dichlormethan untersucht (Tabelle 21). Außerdem wurde mit dem 3,7-Diacceptor-substituierten Phenothiazin **12**, dem Kongener der Isomere **11**, verglichen.

Die UV/vis-Absorptionsspektren aller 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine weisen gewisse Gemeinsamkeiten auf. Neben einer intensiven Absorptionsbande um etwa 290 – 350 nm findet sich immer eine weniger intensive bathochrom verschobene Absorptionsbande, die jeweils die Farbigkeit des Dithieno[1,4]thiazins erklärt. Allein anhand des Farbeindrucks wird qualitativ deutlich, dass die photophysikalischen Eigenschaften genau wie auch die elektrochemischen Eigenschaften (siehe Kapitel 3.2.7.1) in einem sehr breiten Bereich per Substitution einstellbar sind. Während die Donor-substituierten Dithieneno[1,4]thiazine **13c** (gelb) und **13d** (orange) in ihrer Farbigkeit den Stammsystemen **1a** und **1c** noch sehr ähnlich sind, führt die Acceptor-Substitution in **13a** und **13b** zu einer deutlichen Rotverschiebung bis hin zu einer drastischen Änderung der Farbigkeit bei **11a** und **11b**, die intensiv blau erscheinen. Die Betrachtung der Übergangsenergien zeigt wieder die Unterschiede zwischen den Isomeren auf. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima  $\lambda_{max,abs}$  der *syn-syn* Isomere liegen im Bereich von 420 nm (**13c**) bis 623 nm (**11a**), die  $\lambda_{max,abs}$  der *anti-anti* Isomere im Bereich von 436 nm (**13d**) bis 641 nm (**11b**). Damit beträgt die Energiedifferenz bei den *syn-syn* Isomeren etwa 0.96 eV und

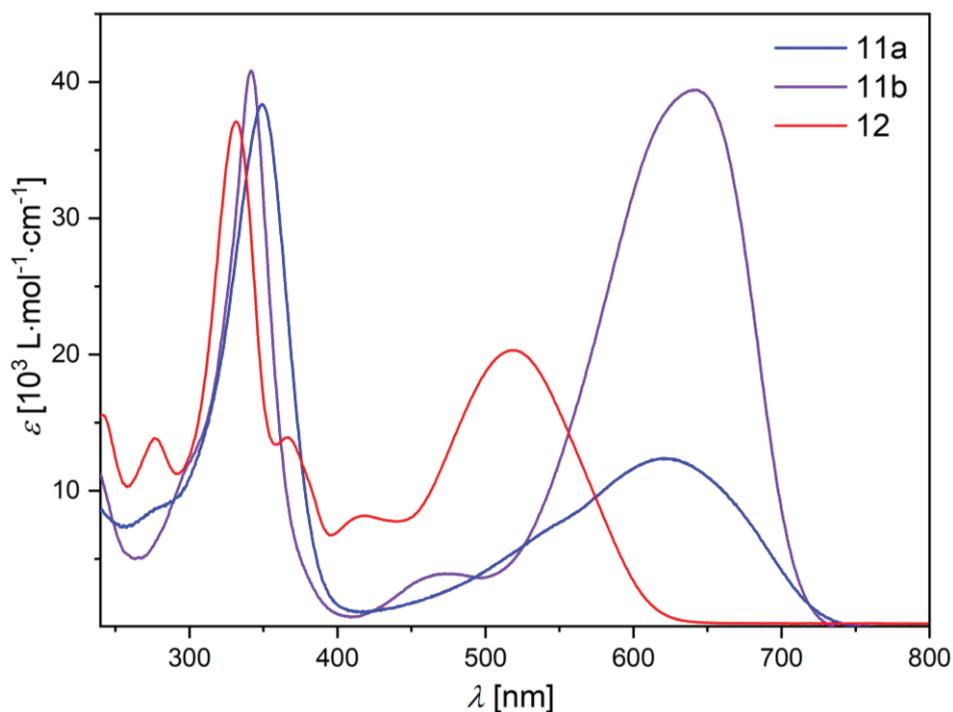
bei den *anti-anti* Isomeren etwa 0.91 eV, womit beiden Isomeren eine sehr breite Einstellbarkeit der Absorptionswellenlänge zugesprochen werden kann.

**Tabelle 21.** Photophysikalische Daten der 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** sowie von Phenothiazin **12**.

	$\lambda_{\text{abs}}^a$ [nm]	$\varepsilon(\lambda_{\text{abs}})$ [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	$\int \varepsilon(\lambda) d\lambda$ [10 <sup>13</sup> L·mol <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{em}}^b$ [nm]	$E_{0-0}^c$ [eV]	$\Delta\tilde{\nu}^d$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_F^e$
<b>11a</b>	623 349	12350 35700	4.56	750	1.76	2718	0.01 <sup>f</sup>
<b>11b</b>	641 472 342	39400 3300 41200	7.12	719	1.79	1692	0.52 <sup>f</sup>
<b>12</b>	517 418 366 331 277	20300 8000 15150 37900 13960	5.17	639	2.09	3693	0.57 <sup>g</sup>
<b>13a</b>	459 309	6700 38900	3.57	620	2.23	5657	0.03 <sup>g</sup>
<b>13b</b>	496 300	14800 33740	4.82	611	2.17	3795	0.29 <sup>g</sup>
<b>13c</b>	420 295	4300 31800	2.84	576	2.48	6448	< 0.01 <sup>h</sup>
<b>13d</b>	436 287	8200 42800	3.69	559 609 <sup>i</sup>	2.39	5047	0.02 <sup>h</sup>
<b>15</b>	630 399 347	30580 11710 43890	8.81	800	1.71	3373	< 0.01 <sup>f</sup>
<b>16a</b>	471 380 298	4340 5280 39920	3.15	681	2.16	6547	0.07 <sup>g</sup>
<b>16b</b>	484 298	11670 34780	3.58	643	2.18	5109	0.18 <sup>g</sup>
<b>16d</b>	481 296	7300 20640	2.57	652	2.19	5453	0.21 <sup>g</sup>

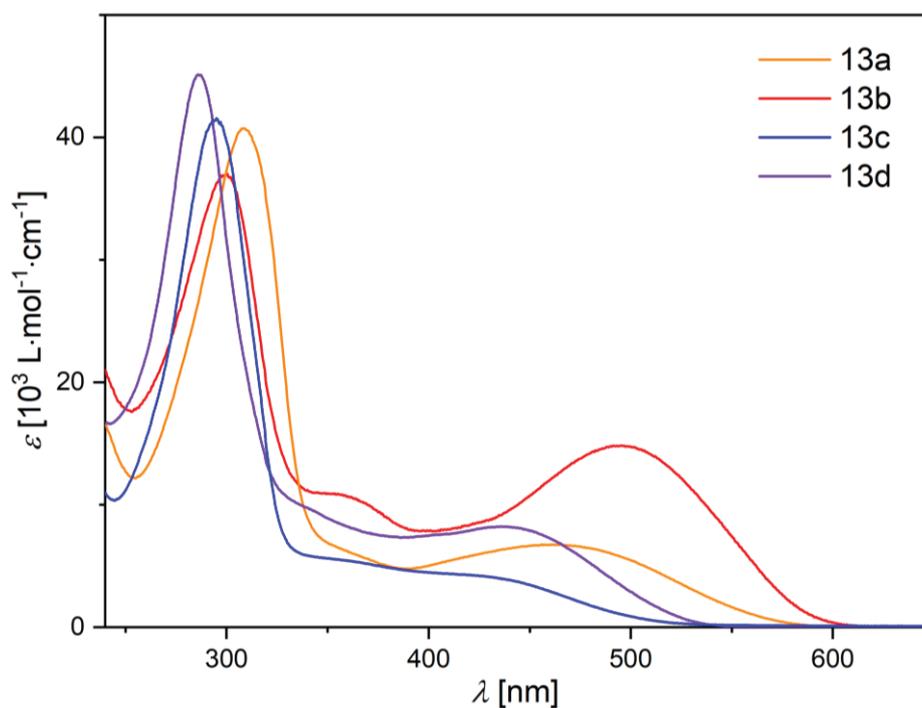
a) Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K; b) Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-6}$  M,  $T = 298$  K; c)  $E_{0-0}$  wurde aus dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionsspektren bestimmt; d)  $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}$ ; e)  $\Phi_F$  (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $T = 298$  K) wurde gegen einen Standard bestimmt;<sup>[93]</sup> f) gegen Nilblau A Perchlorat in Methanol ( $\lambda_{\text{exc}} = 626$  nm,  $\Phi_F = 0.21$ <sup>[170]</sup>); g) gegen DCM in Methanol ( $\lambda_{\text{exc}} = 492$  nm,  $\Phi_F = 0.43$ <sup>[171]</sup>); h) gegen Coumarin 153 in Ethanol ( $\lambda_{\text{exc}} = 422$  nm,  $\Phi_F = 0.38$ <sup>[94]</sup>); i) Emission des Festkörpers (amorph),  $T = 298$  K.

Bemerkenswert ist, dass die Absorption nur durch die Einführung von Malononitril-Acceptoren in Richtung des Nahinfrarotbereichs getrieben werden kann, während die Molekülgröße und Komplexität vergleichsweise gering bleiben. Das ebenfalls mit Malononitril-Acceptoren substituierte Phenothiazin **12** weist im Vergleich zu **11a** und **11b** ein deutlich hypsochrom verschobenes längstwelliges Absorptionsmaximum von  $\lambda_{max,abs} = 517$  nm auf, was den Effekt des Benzo-Thieno-Austausches auf die photophysikalischen Eigenschaften eindrucksvoll herausstellt (Abbildung 62).

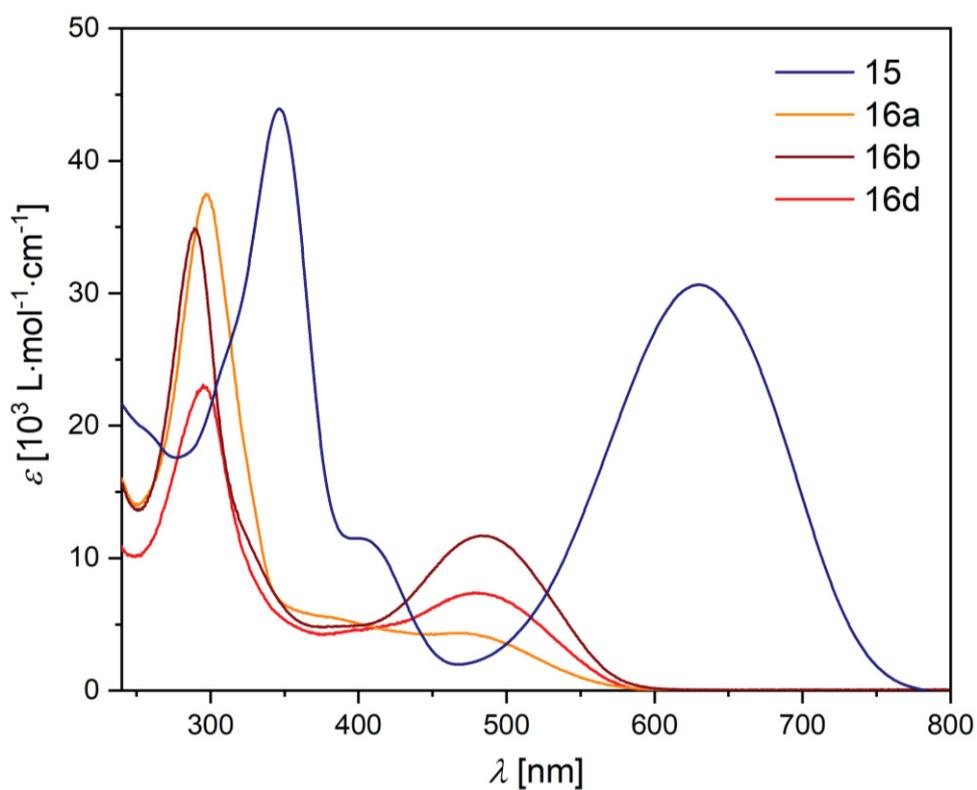


**Abbildung 62.** UV/vis-Absorptionsspektren der Dithieno[1,4]thiazine **11a** und **11b** sowie des Phenothiazins **12** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K).

Allerdings sind die Werte von  $\lambda_{max,abs}$  der *anti-anti* Isomere stets bathochrom und deutlich hyperchrom gegenüber den entsprechenden *syn-syn* Isomeren verschoben. Zum Beispiel ist der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  der längstwelligsten Absorptionsbande bei **11b** mehr als dreimal so groß wie bei **11a**. Das Phenothiazin **12** hat zwar eine intensivere längstwellige Absorptionsbande als **11a**, aber nur eine halb so intensive längstwellige Absorption wie das *anti-anti* Isomer **11b**. Bei den Dithieno[1,4]thiazinen **13** und **16** ist der entsprechende Wert von  $\epsilon$  der *anti-anti* Isomere in Relation zu gleich substituierten *syn-syn* Isomeren ungefähr zwei bis zweieinhalb mal so groß (Abbildung 63 und Abbildung 64). Da sich die UV/vis-Absorptionsspektren der Isomere im kürzerwelligen Spektralbereich jeweils nur wenig unterscheiden, ist die Gesamtabsorption der *anti-anti* Isomere deutlich intensiver, was von den spektralen Integralen  $\int \epsilon(\lambda) d\lambda$  wiedergegeben wird. Zum Beispiel übertrifft die Gesamtabsorption von **11b** die von **12** um einen Faktor von 1.4.



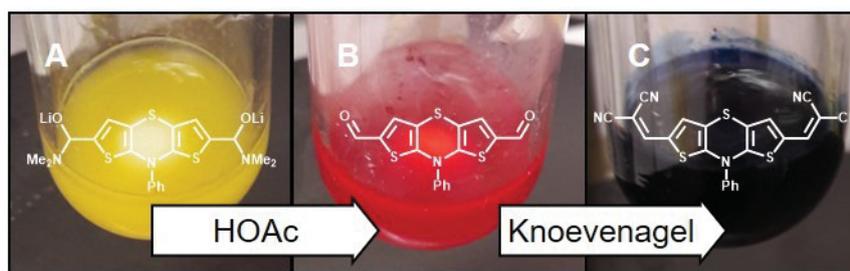
**Abbildung 63.** UV/vis-Absorptionsspektren der 2,6-Diaryl-Dithieno[1,4]thiazine **13a** – **13d** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).



**Abbildung 64.** UV/vis-Absorptionsspektren der unsymmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **15** und **16a** – **16d** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).

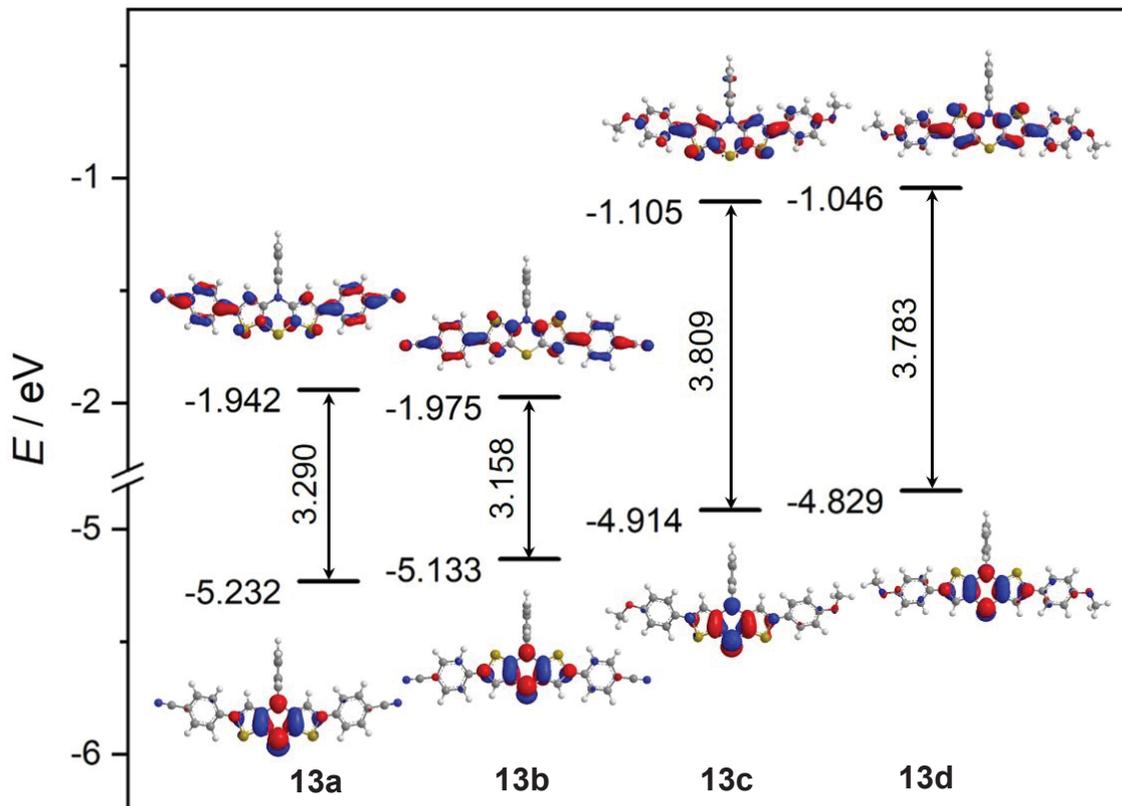
Unter den Donor-Acceptor-substituierten Dithieno[1,4]thiazinen **15** und **16** sticht besonders Verbindung **15** hervor. Durch den starken Malonitril-Acceptor weist **15** eine auffällig intensive, bathochrom verschobene und breite längstwellige Absorptionsbande auf, die aber weniger intensiv und weiter hypsochrom verschoben als bei **11b** ist. Generell sind die Extinktionskoeffizienten der längstwelligen Absorptionsbanden bei den Donor-Acceptor-substituierten Dithieno[1,4]thiazinen kleiner als bei den symmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen.

Wegen der starken Abhängigkeit der längstwelligen Absorptionsbanden von der Substitution kann zum Beispiel die Synthese der funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazine **11** anhand der Farbe des Reaktionsgemisches schrittweise augenscheinlich verfolgt werden. Bei der konsekutiven *LiForK*-Sequenz bildet sich ein tiefrotes Aldehyd-Intermediat (B) aus dem gelben Halbaminolat (A). Der Farbumschlag wird dabei durch die Generierung des  $\pi$ -Acceptors induziert. Der weitere Farbumschlag zu dunkelblau bei der Knoevenagel-Kondensation zeigt schließlich die Produktbildung an und ist auf die Steigerung der Acceptorstärke zurückzuführen (Abbildung 65).



**Abbildung 65.** Verfolgung der Synthese von **11b** via *LiForK* anhand des augenscheinlichen Farbeindrucks. Dargestellt sind die Reaktionsmischungen und die jeweils vorwiegend vorliegenden Dithieno[1,4]thiazin-Strukturen.

Die unterschiedlich stark ausgeprägte Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in den Isomeren, die auch die elektrochemischen Eigenschaften grundlegend beeinflusst, erklärt die weiter bathochrom verschobenen längstwelligen Absorptionsbanden der *anti-anti* Isomere. Die formal größere Konjugationslänge in den *anti-anti* Isomeren führt zu einer Verringerung der Energiedifferenz der Grenzorbitale (Abbildung 66). Die unterschiedlich starke Wechselwirkung mit den Substituenten erklärt die verschiedenen Grenzorbitalenergieniveaus genauer. Gemäß der elektronischen Eigenschaften der Stammsysteme **1a** und **1c** liegen die HOMO-Energien der substituierten *anti-anti* Isomere über denen der *syn-syn* Isomere. Gleichzeitig liegen aber die LUMO-Energieniveaus bei den Acceptor-substituierten *anti-anti* Isomeren wie **11b** und **13b** unter denen der korrespondierenden *syn-syn* Isomere, weil die Wechselwirkung mit den Acceptoren größer ist. Mit Donor-Substituenten wird im Gegensatz dazu das LUMO bei den *anti-anti* Isomeren stärker destabilisiert als bei den *syn-syn* Isomeren.



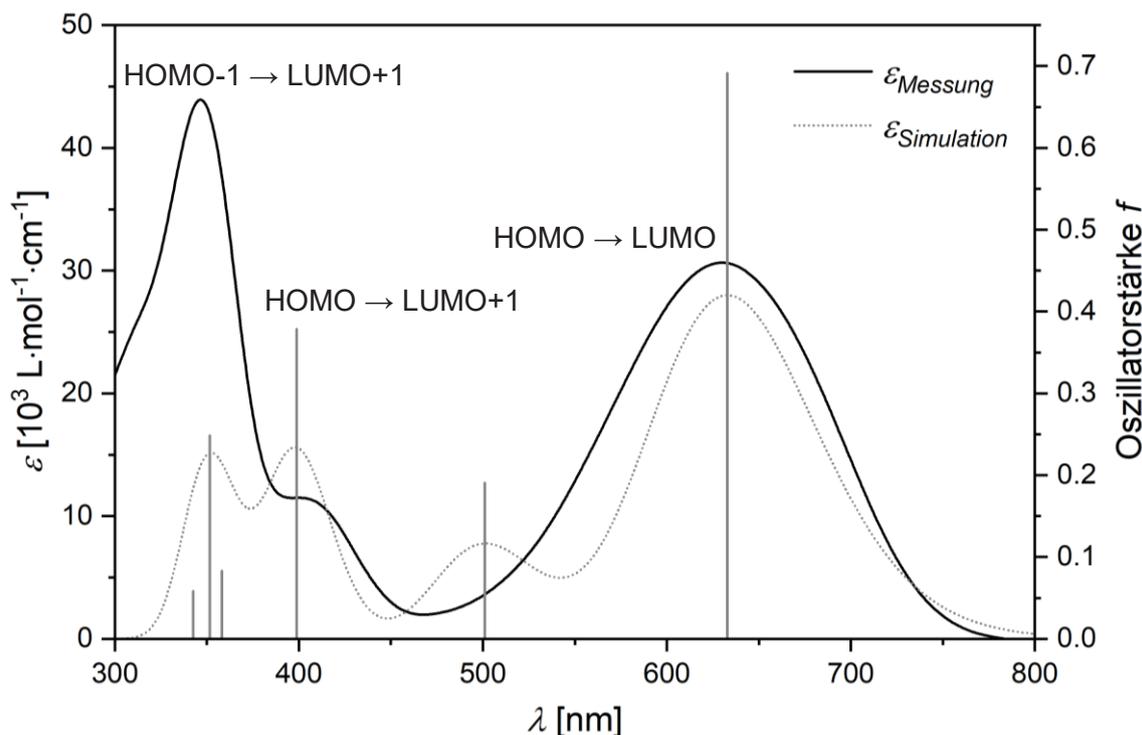
**Abbildung 66.** Kohn-Sham Grenzorbitale (HOMO und LUMO) und Grenzorbitalenergien der 2,6-Diaryl-dithieno[1,4]thiazine **13** (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

DFT-Berechnungen verdeutlichen, dass die charakteristischen längstwelligen Absorptionsmaxima hauptsächlich von HOMO-LUMO-Übergängen stammen (Tabelle 22, Abbildung 67). Die kürzerwelligen Absorptionsbanden stammen hauptsächlich von Dithieno[1,4]thiazin- oder Substituent-lokalisierten  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen.

**Tabelle 22.** Simulierte UV/vis-Absorption der 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** sowie des Phenothiazins **12** (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

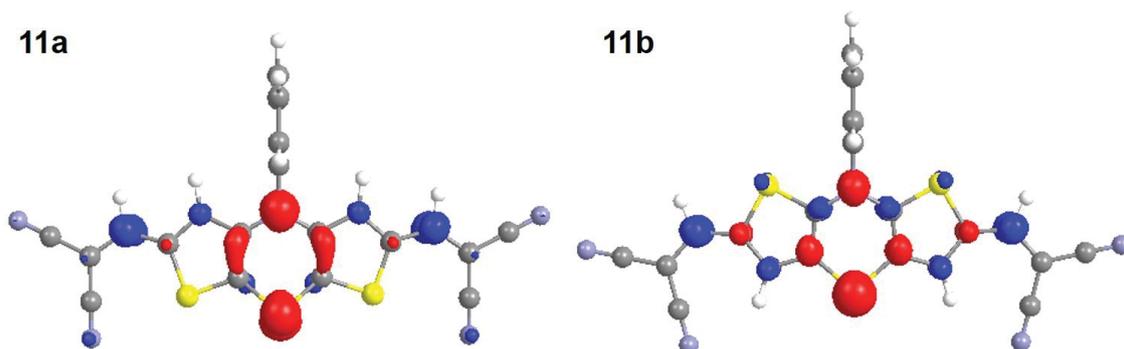
	$\lambda_{exp}^a$ [nm] ( $\epsilon$ [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ])	$\lambda_{ber}$ [nm]	Oszillatorstärke $f$	Dominanteste Übergänge
<b>11a</b>	632 (12350)	636	0.4468	HOMO → LUMO (99 %)
	349 (35700)	350	0.5038	HOMO-2 → LUMO (96 %)
<b>11b<sup>b</sup></b>	641 (39400)	625	0.9395	HOMO → LUMO (99 %)
	472 (3300)	477	0.0504	HOMO → LUMO+1 (97 %)
	342 (41200)	356	0.3642	HOMO-2 → LUMO (97 %)
		342	0.1856	HOMO-1 → LUMO (97 %)
<b>12</b>	517 (20300)	535	0.6349	HOMO → LUMO (98 %)
	418 (8000)	421	0.0706	HOMO → LUMO+1 (96 %)
	366 (15150)	363	0.7812	HOMO-1 → LUMO (95 %)
<b>13a</b>	459 (6700)	482	0.3337	HOMO → LUMO (97 %)
	309 (38900)	311	1.2624	HOMO-2 → LUMO (85 %)
<b>13b</b>	496 (14800)	502	0.8492	HOMO → LUMO (97 %)
	300 (33740)	299	0.9124	HOMO → LUMO+4 (82 %)
<b>13c<sup>b</sup></b>	420 (4300)	433	0.1836	HOMO → LUMO (96 %)
	295 (31800)	297	1.2881	HOMO-1 → LUMO+1 (73 %)
<b>13d<sup>b</sup></b>	436 (8200)	436	0.5106	HOMO → LUMO (96 %)
	287 (42800)	284	0.9076	HOMO-2 → LUMO (49 %) HOMO-1 → LUMO+1 (46 %)
<b>15</b>	630 (30580)	633	0.6913	HOMO → LUMO (96 %)
	399 (11710)	399	0.3786	HOMO → LUMO+1 (89 %)
	347 (43890)	352	0.2484	HOMO-1 → LUMO+1 (60 %)
<b>16a<sup>b</sup></b>	471 (4340)	499	0.1710	HOMO → LUMO (96 %)
	380 (5280)	396	0.1137	HOMO → LUMO+1 (62 %)
	298 (39920)	308	0.7592	HOMO-1 → LUMO+2 (76 %)
<b>16b<sup>b</sup></b>	484 (11670)	492	0.5302	HOMO → LUMO (96 %)
	289 (34780)	294	0.4465	HOMO-1 → LUMO+2 (38 %)
		293	0.2433	HOMO-2 → LUMO (55 %)
<b>16d</b>	481 (7300)	490	0.6410	HOMO → LUMO (95 %)
	296 (20640)	296	0.5759	HOMO-2 → LUMO (91 %)

a) Aufgenommen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c = 10<sup>-5</sup> M, T = 293 K; b) PBE0/6-31+G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Abbildung 67.** Vergleich des simulierten (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und gemessenen (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K) UV/vis-Absorptionsspektrums am Beispiel von **15**.

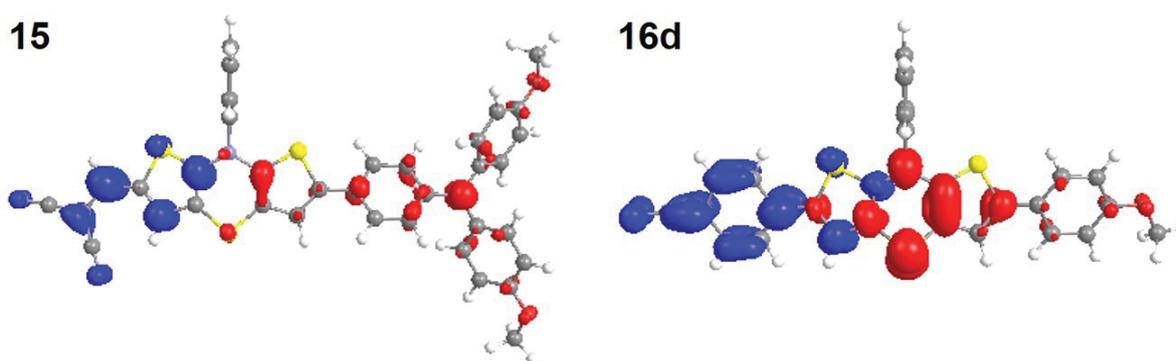
Die Koeffizientendichteverteilungen der HOMO und LUMO sprechen jeweils für einen Charge-Transfer-Charakter der längstwelligsten Absorptionsbande. Dieser ist bei *syn-syn* Isomeren ausgeprägter, da die  $\pi$ -Elektronen im  $S_0$  schwächer auf die Substituenten delokalisiert sind (Abbildung 68).



**Abbildung 68.** Charge-Transfer-Charakter des  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der symmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine, exemplarisch veranschaulicht anhand der Differenzen der Koeffizientendichten von HOMO und LUMO der Verbindungen **11** (Zunahme der Koeffizientendichte in blau, Abnahme in rot, PBE0/6-31G\*\*).

Diese Ladungsdichteverlagerung findet entlang des Elektronendichtegradienten zwischen HOMO und LUMO statt, bei den symmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen **11** und **13** also vom zentralen elektronenreichen Dithieno[1,4]thiazin auf die elektronenärmeren

Substituenten. Deshalb ist bei den *anti-anti* Isomeren wegen der im  $S_0$  bereits stärkeren Delokalisierung auf die Substituenten der Charge-Transfer-Charakter schwächer. Bei den unsymmetrischen Donor-Acceptor-Konjugaten **15** und **16** findet die Ladungsverschiebung vom Donor- auf den Acceptorsubstituenten über den Dithieno[1,4]thiazin-Linker hinweg statt (Abbildung 69). Die damit verbundene ausgeprägtere Ladungstrennung spricht für einen stärkeren Charge-Transfer-Charakter.

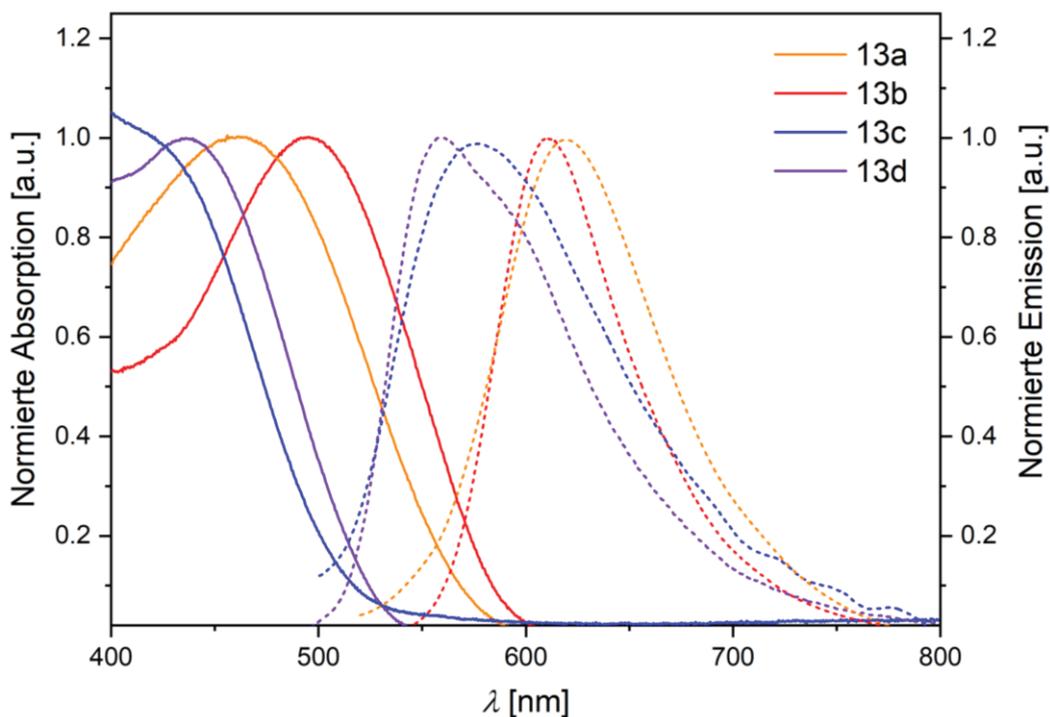


**Abbildung 69.** Charge-Transfer-Charakter des  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs der unsymmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine, exemplarisch veranschaulicht anhand der Differenzen der Koeffizientendichten von HOMO und LUMO von **15** und **16d** (Zunahme der Koeffizientendichte in blau, Abnahme in rot, PBE0/6-31G\*\*).

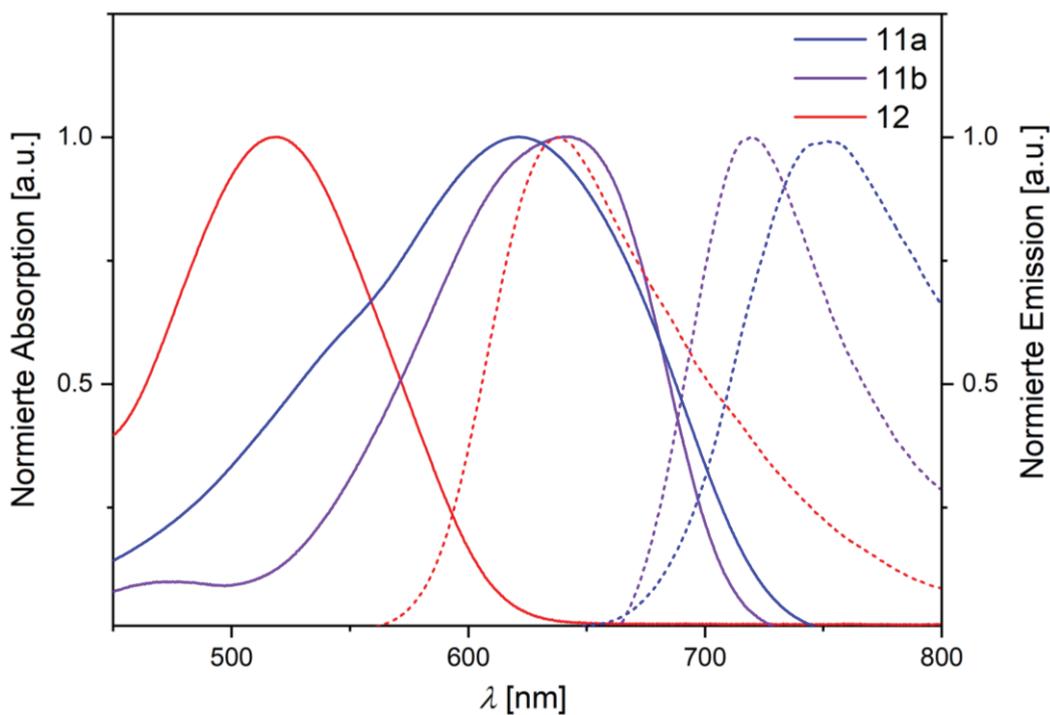
Wahrscheinlich sind die von den DFT-Berechnungen wiedergegebenen, teilweise deutlich kleineren Oszillatorstärken der längstwelligen Absorptionsbanden der *syn-syn* Isomere in Relation zu den korrespondierenden *anti-anti* Isomeren dem stärkeren Charge-Transfer-Charakter geschuldet. Das HOMO-LUMO-Überlappungsintegral und damit auch die Oszillatorstärke sinken mit steigendem Charge-Transfer-Charakter.

Über die teilweise sehr intensive und bathochrom verschobene UV/vis-Absorption hinaus wurden die Emissionseigenschaften untersucht. Alle 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine fluoreszieren in Lösung (Tabelle 21). Dabei zeichnen sie sich durch besonders weit bathochrom verschobene Emissionsbanden aus. Nur bei **13d** konnte zudem eine Festkörperfluoreszenz detektiert werden. Zum Beispiel fluoreszieren die Acceptor-substituierten Dithieno[1,4]thiazine **13a**, **13b** und **16** in einem Spektralbereich von etwa 620 – 680 nm (Abbildung 70). Die mit stärkeren Acceptoren substituierten Dithieno[1,4]thiazine **11** und **15** fluoreszieren darüber hinaus im Nahinfrarot-Spektralbereich ( $\lambda_{\max,em} = 719 - 800$  nm), was auf deren stark bathochrom verschobene Absorption zurückzuführen ist. Phenothiazin **12** fluoresziert im Vergleich dazu in einem deutlich hypsochrom verschobenen Spektralbereich ( $\lambda_{\max,em} = 639$  nm). Die Stokes-Verschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}$  von **11a** und **11b** liegen im Bereich von etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  und sind kleiner als die Stokes-Verschiebung von Phenothiazin **12** (Abbildung 71). Dem gegenüber stehen die vergleichsweise großen Stokes-Verschiebungen der Donor-substituierten Dithieno[1,4]thiazine **13c** und **13d** und der Donor-Acceptor-Konjugate **16**, die in

einem Bereich von  $5000 - 6000 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Damit liegen sie in der Größenordnung des Stammsystems **1c**.

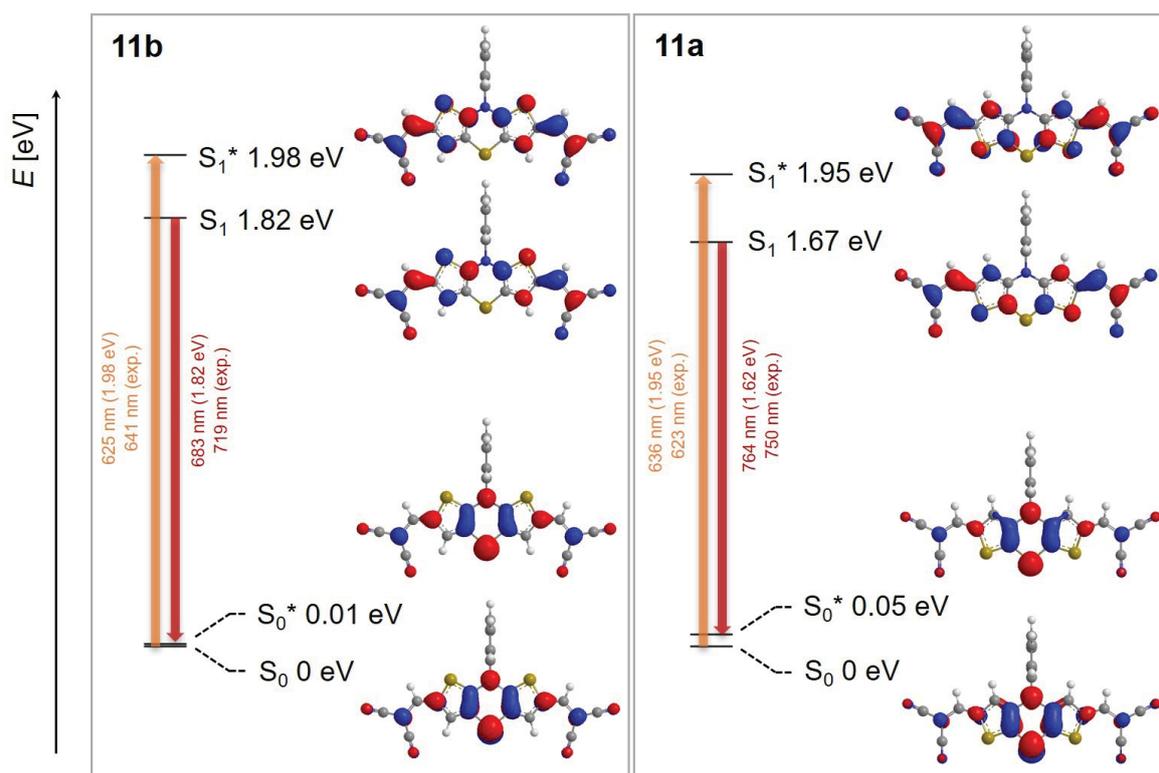


**Abbildung 70.** Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Dithieno[1,4]thiazine **13** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-6} \text{ M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{max,abs}}$ ).



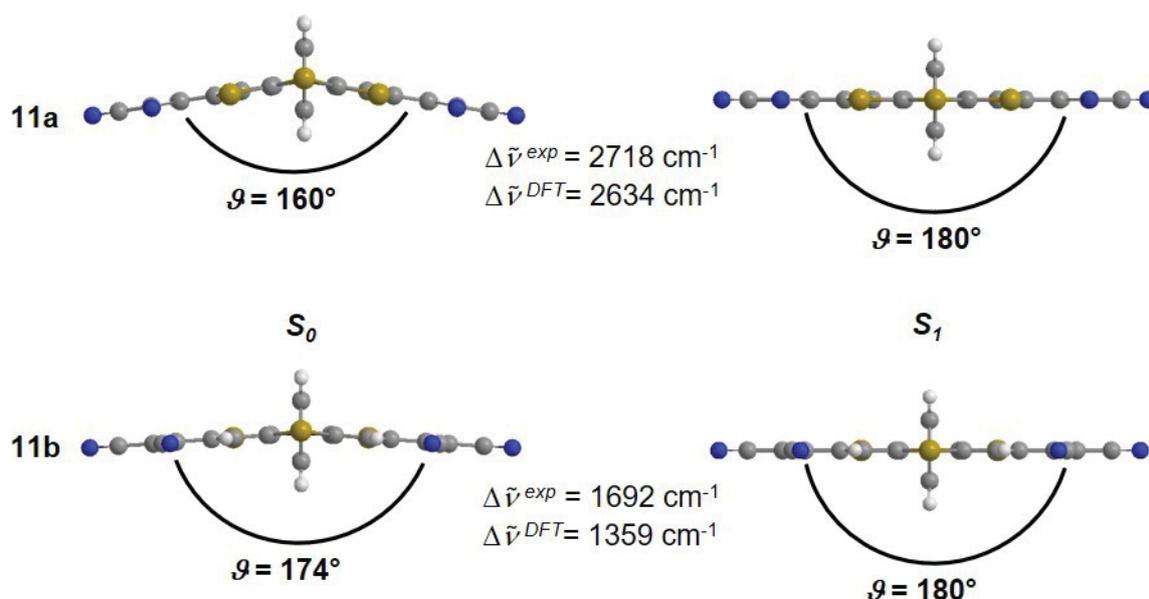
**Abbildung 71.** Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Dithieno[1,4]thiazine **11** im Vergleich zu Phenothiazin **12** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-6} \text{ M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{max,abs}}$ ).

Die Stokes-Verschiebung von **1c** konnte anhand von DFT-Berechnungen auf die Planarisierung der  $S_1$ -Geometrie zurückgeführt werden (siehe Kapitel 3.1.5.3). Analoge Berechnungen an den Isomeren **11**, die die experimentellen Stokes-Verschiebungen gut reproduzieren, bestätigten denselben Zusammenhang bei den 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen. Die berechneten Jabłoński-Diagramme zeigen, dass die große Differenz der Stokes-Verschiebungen zwischen **11a** und **11b** größtenteils die Folge der stärkeren Relaxation des schwingungsangeregten  $S_1$  ( $S_1^*$ ) ist (Abbildung 72), was auf eine größere Geometrieänderung zwischen der  $S_0$ -Geometrie und der  $S_1$ -Geometrie hinweist.



**Abbildung 72.** Berechnete Jabłoński-Diagramme von **11a** und **11b** sowie die jeweils korrespondierenden und Kohn-Sham Grenzorbitale (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Darüber Aufschluss geben die  $S_1$ - und  $S_0$ -Geometrien (Abbildung 73). Die  $S_1$ -Geometrie ist sowohl bei **11a** als auch bei **11b** vollständig planarisiert. Die  $S_0$ -Geometrie von **11a** ist erwartungsgemäß wie das Stammsystem **1a** entlang der  $S,N$ -Achse gefaltet. Dies trifft auch auf die  $S_0$ -Geometrie von **11b** zu, aber die Faltung ist überraschend schwach, wodurch geringe Strukturänderungen bereits zur vollständigen Planarisierung führen.



**Abbildung 73.** Optimierte  $S_0$ - und  $S_1$ -Geometrien,  $S,N$ -Faltwinkel  $\vartheta$  und Stokes-Verschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}$  von **11a** und **11b** (PBE0/6-31G\*\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Zudem sind die Stokes-Verschiebungen auch bei den übrigen *syn-syn* Isomeren immer mindestens um etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  größer als bei den entsprechenden *anti-anti* Isomeren. Sprachen die berechneten  $S,N$ -Faltwinkel  $\vartheta$  der 2,6-unsubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **1a** und **1c** noch für eine sehr ähnliche Faltung der *syn-syn* und *anti-anti* Isomere ( $\vartheta(S_0) = 144^\circ$ ), so sind laut der Berechnungen bei den Acceptor-substituierten Dithieno[1,4]thiazinen die *syn-syn* Isomere immer stärker gefaltet. Eine planarisierte  $S_1$ -Geometrie scheint typisch für alle 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine zu sein, weshalb die Erklärung der unterschiedlichen Stokes-Verschiebungen der Isomere anhand der Faltungswinkel der  $S_0$ -Geometrien universell zu gelten scheint. Die  $S_1$ -Geometrien wurden wegen der sehr langen Berechnungsdauern ( $> 1$  Woche/core) nicht bei allen Verbindungen auf das Vorhandensein eines Minimums kontrolliert, aber die berechneten Fluoreszenzwellenlängen korrelieren gut mit den experimentellen Werten. Generell ist die Faltung jedoch im Vergleich zu **1a** und **1c** reduziert. Außerdem nimmt die Faltung mit dem elektronenziehenden Charakter der Substituenten ab, was einen Einfluss auf den antiaromatischen Charakter der Thiazinringe impliziert (Tabelle 23). Bei den Dithieno[1,4]thiazinen **1** deutete sich bereits der Zusammenhang zwischen dem antiaromatischen Charakter der Thiazinringe und dem Faltwinkel an (siehe Abbildung 39, Kapitel 3.1.5.4). Mit steigender Acceptorstärke sinkt vermutlich die  $\pi$ -Elektronendichte des Thiazinrings und damit der antiaromatische Charakter und die Triebkraft für eine Faltung. Eine zunehmende Planarisierung mit steigendem elektronenziehenden Charakter der Substituenten erscheint daher plausibel. Die unterschiedliche Stokes-Verschiebung der *syn-syn* und *anti-anti* Isomere ist die Folge der stärkeren Wechselwirkung der *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine mit den

2,6-Substituenten. Dies lässt sich anhand von NICS-Werten zeigen. Die NICS-Werte der Thiazinringe wurden für die Übergangszustände der Ringinversion bestimmt. Diese korrespondieren mit der jeweiligen Dithieno[1,4]thiazin-Struktur, die noch nicht durch Faltung relaxiert ist, sodass die Größe des paratropen Ringstromes mit der Triebkraft für die Faltung skalieren sollte. Die NICS-Werte skalieren wiederum mit dem Ringstrom, der von der Thiazin- $\pi$ -Elektronendichte abhängen sollte. Je größer also der NICS-Wert in diesem planaren Thiazin ist, desto größer sollte die induzierte Faltung sein. Für die *anti-anti* Isomere **11b** und **13b** ergeben sich der Erwartung entsprechend kleinere NICS-Werte als für die jeweils korrespondierenden *syn-syn* Isomere **11a** und **13a**.

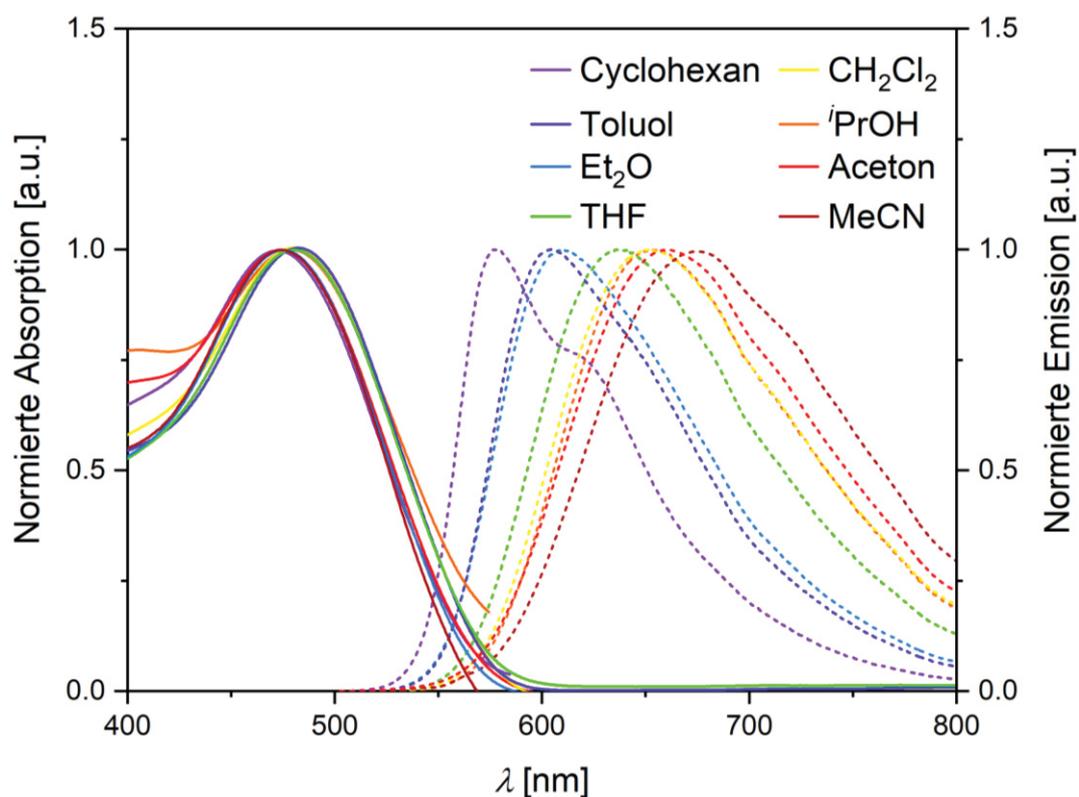
**Tabelle 23.** *S*<sub>0</sub>/*N*-Faltwinkel der *S*<sub>0</sub>- und *S*<sub>1</sub>-Geometrien  $\vartheta$  und Vergleich der berechneten und gemessenen Fluoreszenzwellenlängen  $\lambda_{em}$  der Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** sowie des Phenothiazins **12** (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Die NICS(0)-Werte der Thiazinringe in planarisierten *S*<sub>0</sub>-Übergangszustandsgeometrien NICS(*S*<sub>0</sub>,planar) wurden für ausgewählte Beispiele berechnet (PBE0/6-311+G\*\*, GIAO).

	$\vartheta(S_0)$ [°]	$\vartheta(S_1)$ [°]	$\lambda_{em}/\lambda_{em,ber}$	NICS( <i>S</i> <sub>0</sub> ,planar)
<b>11a</b>	160	180	0.98	6.45
<b>11b</b>	174	180	1.05	6.30
<b>12</b>	155	180	0.97	-
<b>13a</b>	146	180 <sup>a</sup>	0.92	6.51
<b>13b</b>	152	180	0.97	6.21
<b>13c</b>	146	180 <sup>a</sup>	0.92	-
<b>13d</b>	146	180 <sup>a</sup>	0.91	-
<b>15</b>	163	-	-	-
<b>16a</b>	149	180 <sup>a</sup>	1.01 <sup>b</sup>	-
<b>16b</b>	150	180 <sup>a</sup>	1.00 <sup>b</sup>	-
<b>16d</b>	150	180 <sup>a</sup>	0.98 <sup>b</sup>	-

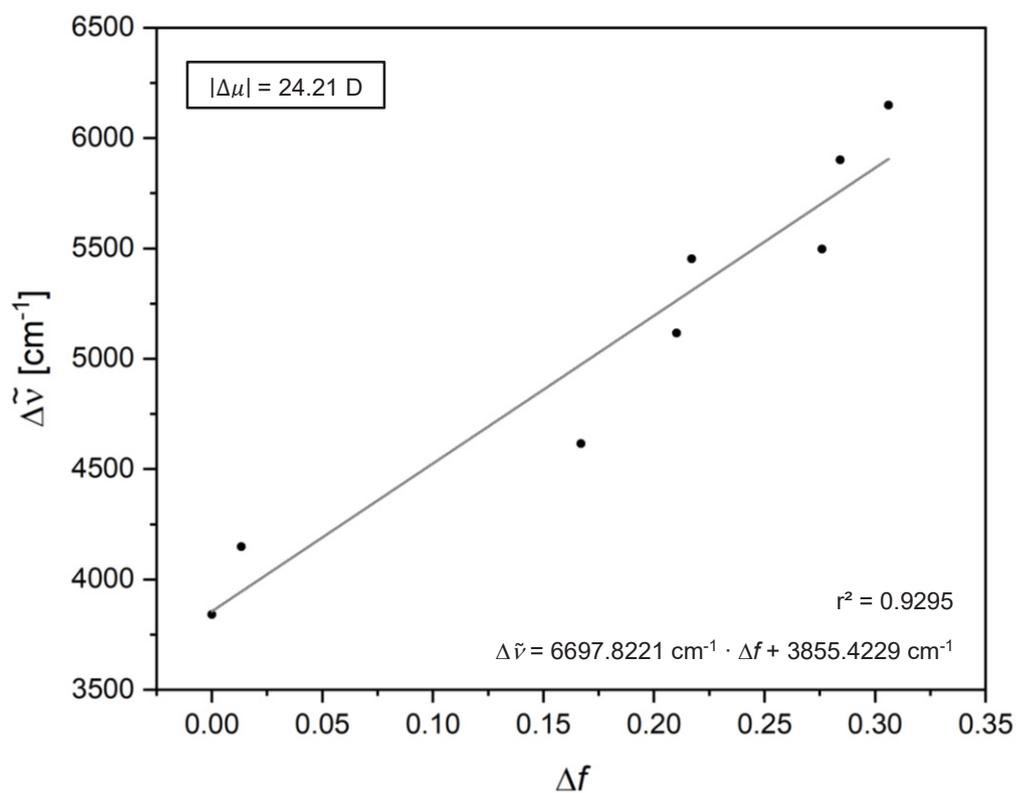
a) Nicht via Frequenzanalyse auf das Vorliegen einer Minimumstruktur untersucht; b) PBE0/6-31+G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Neben Geometrieänderungen können auch Solvenseffekte großen Einfluss auf die Stokes-Verschiebung haben. Dies soll im Folgenden diskutiert werden.

Die Acceptor-substituierten Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13a**, **13b**, **15** und **16** zeigen im Einklang mit dem Charge-Transfer-Charakter des *S*<sub>0</sub>-*S*<sub>1</sub>-Übergangs, der sich in den Berechnungen zur UV/vis-Absorption andeutete, positive Emissionssolvatochromie. Der *S*<sub>1</sub> weist ein höheres Dipolmoment als der *S*<sub>0</sub> auf, sodass sich die Emissionsmaxima mit zunehmender Lösungsmittelpolarität bathochrom verschieben (Abbildung 74). Die Änderung des Dipolmomentes beim *S*<sub>0</sub>-*S*<sub>1</sub>-Übergang wurde aus Lippert-Mataga-Plots bestimmt (Abbildung 75).

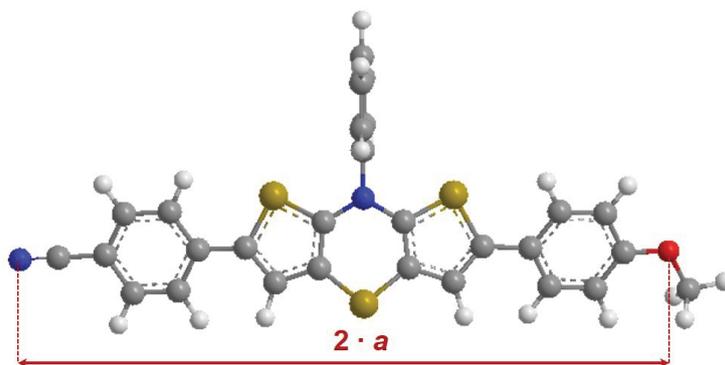


**Abbildung 74.** Positive Emissionssolvatochromie der Acceptor-substituierten Dithieno[1,4]thiazine am Beispiel von **16d** ( $c = 10^{-6}$  M,  $T = 298$  K,  $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$ ).



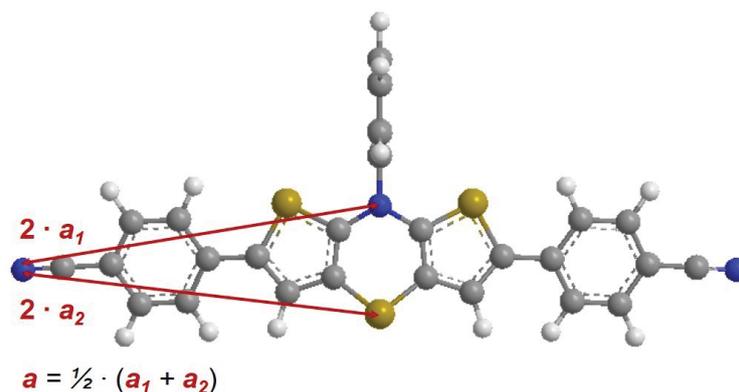
**Abbildung 75.** Lippert-Mataga-Plot von **16d** und daraus berechnete Änderung des Dipolmomentes  $|\Delta\mu|$ .

Durch die Wahl von Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität konnte die Emissionswellenlänge von **16d** über einem relativ breiten Energiebereich von 0.30 eV variiert werden. Im unpolaren Cyclohexan liegt das Emissionsmaximum bei 578 nm und im polaren Acetonitril bereits bei 674 nm. Daraus ergab sich eine Änderung des Dipolmomentes von 24.21 D. Diese wurde mit der Lippert-Mataga-Gleichung (siehe Kapitel 3.2.7.2, Gleichung 21) berechnet. Der dafür benötigte Onsager-Radius wurde jeweils aus der optimierten Grundzustandsgeometrie abgeschätzt, indem die Atomabstände entlang des von den Grenzorbitalen angedeuteten Vektors der Ladungsdichteverchiebung bestimmt wurden. Eine Veranschaulichung der Ladungsdichteverchiebung anhand der Grenzorbitale ist im Rahmen der Diskussion des Charge-Transfer-Charakters in Abbildung 68 und Abbildung 69 aufgeführt. Molekülabschnitte, auf denen keine signifikante Koeffizientendichte im HOMO und LUMO lokalisiert ist, wurden bei der Bestimmung des Radius nicht berücksichtigt, um die Ladungsdichteverchiebung nicht zu überschätzen. Daher wurde nur das  $\pi$ -System berücksichtigt. Da aber auch auf dem Phenylsubstituenten sowohl im HOMO als auch im LUMO in keinem Fall eine signifikante Koeffizientendichte lokalisiert ist, wurde auch dieser nicht mit einbezogen. Bei den Donor-Acceptor-Konjugaten **15** und **16** wurde der Radius aus dem Abstand zwischen dem jeweils äußersten Atom des Donor- bzw. Acceptor-Substituenten bestimmt (Abbildung 76).



**Abbildung 76.** Abschätzung des Onsager-Radius  $a$  aus der Molekülgeometrie der unsymmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine am Beispiel von **16d**.

Da die Molekülgeometrie der 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine eher einer Stäbchen- als einer Kugelform nahekammt, welche in der Lippert-Mataga-Gleichung angenommen wird, könnte die berechnete Änderung der Dipolmomentes eventuell überschätzt werden. Bei den symmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen **11**, **13a** und **13b** sowie bei Phenothiazin **12** wurde der Radius aus Symmetriegründen ausgehend von der  $S,N$ -Achse bestimmt (Abbildung 77).



**Abbildung 77.** Abschätzung des Onsager-Radius  $a$  aus der Molekülgeometrie der symmetrisch 2,6-substituierten Dithieno[1,4]thiazine am Beispiel von **13b**.

Erwartungsgemäß sind die Änderungen der Dipolmomente bei den unsymmetrischen Dithieno[1,4]thiazinen größer als bei den symmetrischen. Außerdem bestätigt sich der größere Charge-Transfer-Charakter des längstwelligen elektronischen Übergangs bei den *syn-syn* Isomeren, auf den bereits die Absorption hinwies. Die Änderung des Dipolmomentes ist bei den *syn-syn* Isomeren immer größer als bei den korrespondierenden *anti-anti* Isomeren. Deutlich wird außerdem, dass der Charge-Transfer-Charakter bei Phenothiazin **12** größer als bei den analogen Dithieno[1,4]thiazinen **11** ist, weil die Änderung des Dipolmomentes bei **12** fast doppelt so groß wie bei **11a** und **11b** ist (Tabelle 24).

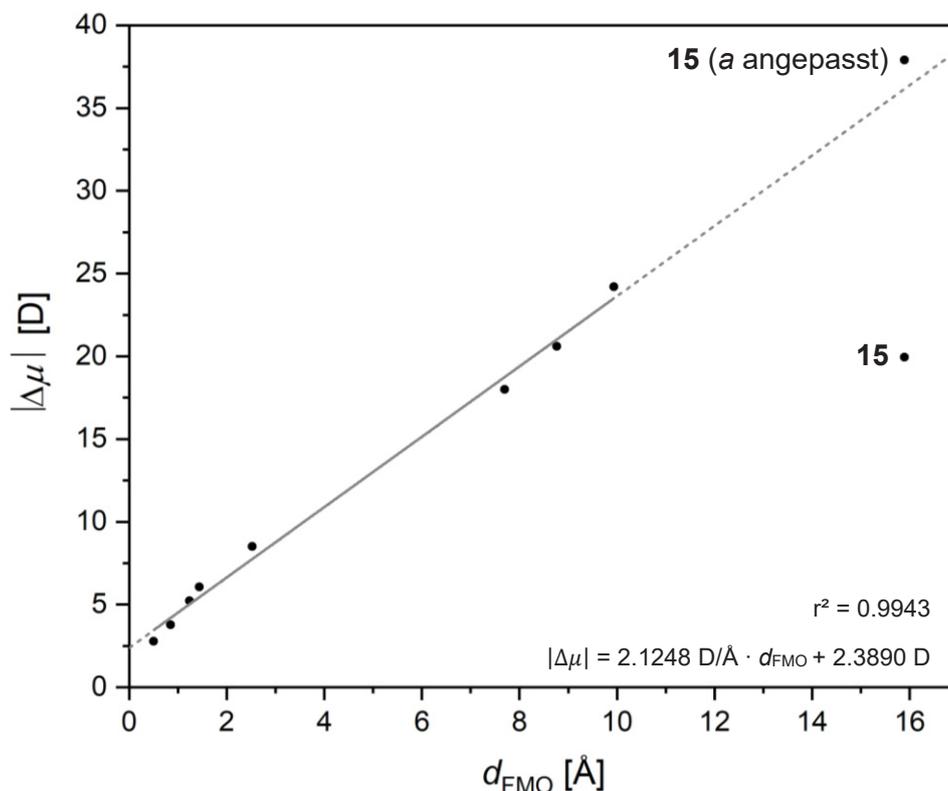
**Tabelle 24.** Aus den optimierten Grundzustandsgeometrien (PBE0/6-31G\*\*) abgeschätzte Onsager-Radien  $a$  und mithilfe der Lippert-Mataga-Plots berechnete Änderungen des Dipolmomentes zwischen  $S_0$  und  $S_1$   $|\Delta\mu|$  der Dithieno[1,4]thiazine **11**, **13**, **15** und **16** sowie des Phenothiazins **12**.

Verbindung	$a$ [Å]	$ \Delta\mu $ [D]	Verbindung	$a$ [Å]	$ \Delta\mu $ [D]
<b>11a</b>	3.82	3.78	<b>15</b>	10.51 (16.13) <sup>a</sup>	19.94 (37.90) <sup>a</sup>
<b>11b</b>	3.73	2.77	<b>16a</b>	7.88	20.61
<b>12</b>	4.07	5.22	<b>16b</b>	8.07	18.00
<b>13a</b>	5.30	8.50	<b>16d</b>	9.59	24.21
<b>13b</b>	5.29	6.07			

a) Alternative Abschätzung von  $a$  entsprechend der Koeffizientendichteverteilung von HOMO und LUMO (für weitere Details s.u.).

Mithilfe der sehr guten linearen Korrelation der Änderungen der Dipolmomente mit dem Abstand der Schwerpunkte der HOMO- und LUMO-Koeffizientendichten  $d_{\text{FMO}}$  (Abbildung 78) konnte gezeigt werden, dass die nach dem Lippert-Mataga-Verfahren ermittelten Werte und damit die abgeschätzten Onsager-Radien der untersuchten Reihe in sich konsistent sind.

Lediglich die unsymmetrisch substituierte Verbindung **15**, die sowohl den stärksten Donor als auch den stärksten Acceptor beinhaltet, folgte nicht dem allgemeinen Trend.



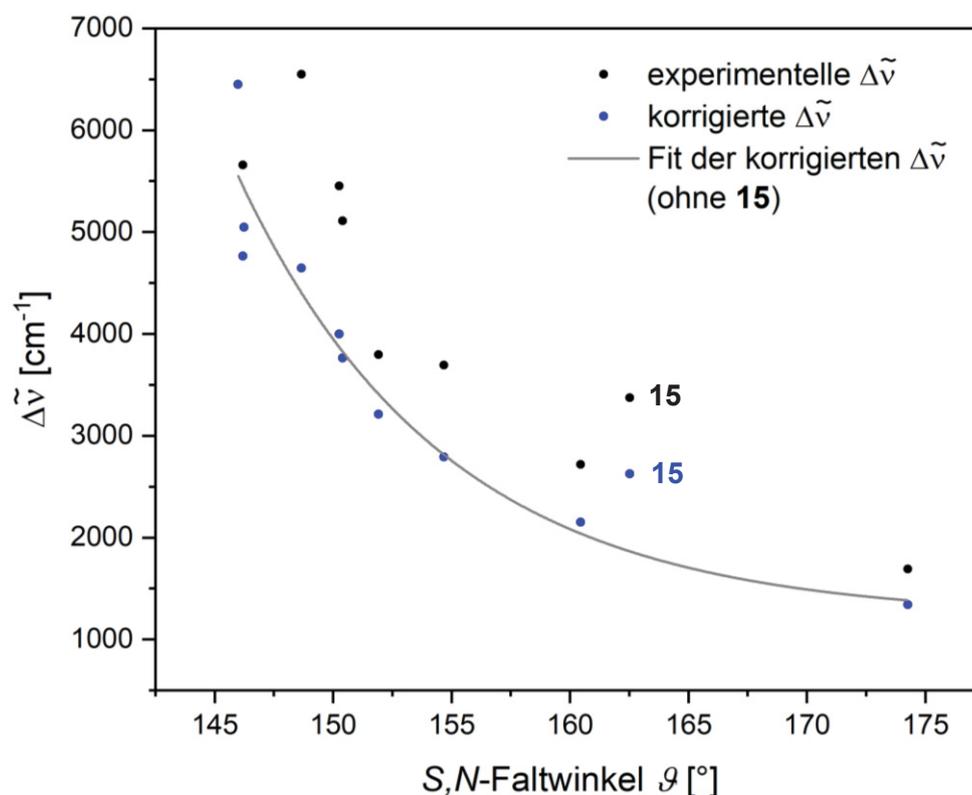
**Abbildung 78.** Lineare Korrelation der Änderungen des Dipolmomentes zwischen  $S_0$  und  $S_1$   $|\Delta\mu|$  mit dem Abstand der Schwerpunkte der HOMO- und LUMO-Koeffizientendichten  $d_{FMO}$ . Die  $d_{FMO}$  wurden mithilfe der Software Multiwfn<sup>[88]</sup> aus den DFT-Berechnungen zu den Grundzustandsgeometrien (PBE0/6-31G\*\*) extrahiert. Für die Korrelation wurde der stark abweichende Wert von Verbindung **15** nicht berücksichtigt. Anhand der Korrelation wurde der Onsager-Radius  $a$  von **15** angepasst.

Vermutlich wird der Onsager-Radius mit der angewendeten Methode in Relation zu den übrigen untersuchten Dithieno[1,4]thiazinen unterschätzt, weil ein deutlich stärker ausgeprägter Charge-Transfer-Charakter vorliegt. Berechnet man ausgehend von  $d_{FMO}$  die theoretische Änderung des Dipolmomentes von **15** aus der linearen Korrelation, ergibt sich ein Wert von ca. 36 D. Eingesetzt in die Lippert-Mataga-Gleichung erhält man damit einen Onsager-Radius von ca. 16 Å, was etwa dem mittleren Abstand zwischen dem Stickstoffatomen des Triphenylamins und den beiden Cyanogruppen entspricht. Dies erscheint bei genauerer Betrachtung der Koeffizientendichteverteilung der Grenzorbitale von **15** plausibel, weil im Vergleich zu beispielsweise **16d** eine deutlichere Lokalisierung der Elektronendichte auf dem Donor-Substituenten zu erkennen ist (Abbildung 69). Mit einem aus diesen Abständen neu abgeschätzten Onsager-Radius ( $a = 16.13$  Å) ergibt sich eine sehr große Änderung des Dipolmomentes von 37.90 D. In Anbetracht der bei **15** stärker als bei **16d** ( $|\Delta\mu| = 24.21$  D) elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten erscheint dies plausibel.

Also sollte sich die Korrelation (Abbildung 78) für eine quantitative Vorhersage der Änderung des Dipolmoments von bisher nicht synthetisierten 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen eignen. Der Vorteil hierbei besteht darin, dass lediglich die via DFT-berechneten HOMO und LUMO der  $S_0$ -Geometrie benötigt werden, was ein schnelles Screening ermöglicht.

Berücksichtigt man die teilweise stark unterschiedliche Polarität der  $S_1$ -Geometrien und die demnach unterschiedlich von der Lösungsmittelpolarität abhängenden Stokes-Verschiebungen, lassen sich die berechneten  $S,N$ -Faltwinkel der  $S_0$ -Geometrien mit den Stokes-Verschiebungen gut korrelieren (Abbildung 79). Die Lippert-Mataga-Gleichung wurde angewendet, um den Beitrag der Lösungsmittelrelaxation zur Stokes-Verschiebung näherungsweise zu eliminieren und korrigierte Werte für die Stokes-Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{korrr}}$  zu erhalten, die hauptsächlich von der Geometrieänderung abhängen (Gleichung 24).

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{korrr}} = \Delta\tilde{\nu} - \frac{\partial\Delta\tilde{\nu}}{\partial\Delta f} \cdot \Delta f \quad (\text{Gleichung 24})$$



**Abbildung 79.** Korrelation der berechneten  $S,N$ -Faltwinkel  $\vartheta$  (PBE0/6-31G\*\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mit der Stokes-Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-6}$  M,  $T = 298$  K,  $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{max,abs}}$ ). Für die Korrelation wurden die experimentellen  $\Delta\tilde{\nu}$  um den Beitrag der Stabilisierung des  $S_1$  durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  korrigiert (Gleichung 24).

Die bisher diskutierten Auswirkungen der 2,6-Disubstitution und des Anellierungsmodus auf die Geometrie der Dithieno[1,4]thiazine können so bestätigt werden. Trotz der

Berücksichtigung von Solvenseffekten korreliert die Stokes-Verschiebung von **15** nur schlecht mit den übrigen. Die Korrelation sagt eine kleinere Stokes-Verschiebung von **15** voraus. Dies deutet zusätzliche Geometrieänderungen beim  $S_0$ - $S_1$ -Übergang an. Vermutlich sind diese auf Geometrieänderungen im Triphenylamin-Donor zurückzuführen. In Verbindung mit der Vorhersage der Änderung des Dipolmomentes (siehe Abbildung 78) besteht demnach die Möglichkeit, die Stokes-Verschiebung von bisher nicht synthetisierten Dithieno[1,4]thiazinen mit starren 2,6-Substituenten auf Basis der Grundzustandsgeometrie vorherzusagen. Ferner könnten damit die Fluoreszenzmaxima ohne aufwändige TD-DFT-Berechnungen abgeschätzt werden.

Nicht nur die Stokes-Verschiebungen unterscheiden sich zwischen den *syn-syn* und den *anti-anti* Isomeren. Die *anti-anti* Isomere fluoreszieren jeweils sehr viel intensiver als die korrespondierenden *syn-syn* Isomere (Tabelle 21). Dies trifft auf die symmetrisch wie auch auf die unsymmetrisch 2,6-disubstituierten Dithieno[1,4]thiazine zu. Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  von **11b** ( $\Phi_F = 0.52$ ) ist beispielsweise sehr groß, während **11a** ( $\Phi_F = 0.01$ ) nur sehr schwach fluoresziert. Mit Acceptor-Substituenten wird die Fluoreszenz stark intensiviert, was anhand der Diaryl-Dithieno[1,4]thiazine **13** deutlich wird. Die Fluoreszenzquantenausbeute vom Donor-substituierten Dithieno[1,4]thiazin **13d** ( $\Phi_F = 0.02$ ) liegt in der Größenordnung vom unsubstituierten **1c**. Das Acceptor-substituierte Dithieno[1,4]thiazin **13b** ( $\Phi_F = 0.29$  und intensivere Absorption) fluoresziert hingegen in Relation dazu deutlich intensiver. Der Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeuten der Dithieno[1,4]thiazine **11a** und **11b** und des Phenothiazins **12** ( $\Phi_F = 0.57$ ) zeigt, dass die 2,6-disubstituierten *anti-anti* Isomere ähnlich effizient wie 3,7-disubstituierte Phenothiazine fluoreszieren. Die Fluoreszenzbanden sind aber gleichzeitig stark bathochrom verschoben. **11b** ist ein außergewöhnlich intensiver Nahinfrarotemitter.

Diese auffallende Diskrepanz in Bezug auf die Fluoreszenzquantenausbeute der *syn-syn* und der *anti-anti* Isomere soll im Folgenden anhand des Vergleichs der strahlenden und nicht strahlenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_R$  und  $k_{NR}$  diskutiert werden. Da die Extinktionskoeffizienten der längstwelligsten Absorptionsbanden bei den *anti-anti* Isomeren immer größer als bei den entsprechenden *syn-syn* Isomeren sind (Tabelle 21), kann von einer größeren strahlenden Geschwindigkeitskonstante bei den *anti-anti* Isomeren ausgegangen werden. Zudem geben die TD-DFT-Berechnungen dies sowohl mit größeren Oszillatorstärken  $f$  für die betreffende Absorption (Tabelle 22) als auch für die Fluoreszenz wieder. Aus den berechneten Oszillatorstärken und Emissionswellenlängen  $\lambda_{em,ber}$  der Fluoreszenz aus dem  $S_1$  wurden die strahlenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_R^{DFT}$  berechnet (Gleichung 25).<sup>[172]</sup>

$$k_R^{DFT} = \frac{2}{3} \cdot f \cdot \frac{1}{\lambda_{em,ber}^2} \quad (\text{Gleichung 25})$$

Aus den experimentell bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$  und -lebensdauern  $\tau$  von ausgewählten Dithieno[1,4]thiazinen wurden die strahlenden Geschwindigkeitskonstanten weiterhin bestimmt (Gleichung 26).

$$k_R = \Phi_F \cdot \tau^{-1} \quad (\text{Gleichung 26})$$

Die nicht-strahlenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NR}$  wurden mit Gleichung 27 berechnet.

$$k_{NR} = (1 - \Phi_F) \cdot \tau^{-1} \quad (\text{Gleichung 27})$$

In Tabelle 25 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Verbindungen **11a** und **11b** sowie **16a** und **16b** aufgeführt.

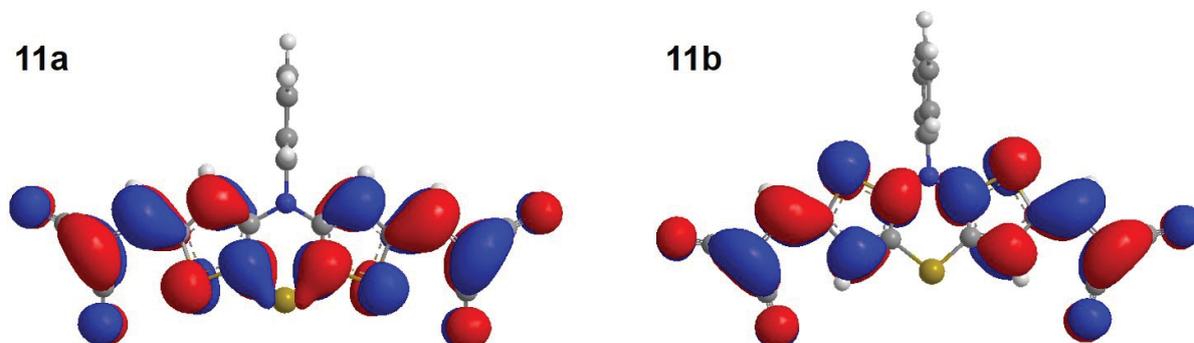
**Tabelle 25.** Via TD-DFT berechnete  $k_R^{DFT}$  und aus der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  berechnete  $k_R$  und  $k_{NR}$  ausgewählter Dithieno[1,4]thiazine.

	$\Phi_F$	$k_R^{DFT}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\tau^c$ [ns]	$k_R$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{NR}$ [s <sup>-1</sup> ]
<b>11a</b>	0.01	$6.25 \cdot 10^7^a$	0.21	$4.70 \cdot 10^7$	$4.66 \cdot 10^9$
<b>11b</b>	0.52	$1.37 \cdot 10^8^b$	2.48	$2.10 \cdot 10^8$	$1.94 \cdot 10^8$
<b>16a</b>	0.07	$4.59 \cdot 10^7^b$	1.96	$3.57 \cdot 10^7$	$4.74 \cdot 10^8$
<b>16b</b>	0.18	$8.04 \cdot 10^7^b$	2.07	$8.68 \cdot 10^7$	$3.96 \cdot 10^8$

a) PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b) PBE0/6-31+G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; c) Gemessen von M. Sc. Kristoffer Thom.

Die aus den DFT-Berechnungen und der Lebensdauerermessung erhaltenen  $k_R$  stimmen gut überein und bestätigen die Annahme, dass die größeren Fluoreszenzquantenausbeuten der *anti-anti* Isomere so begründet werden können. Allerdings deuten die  $k_{NR}$  darauf hin, dass dies nicht die alleinige Erklärung sein kann. Wenn die nicht-strahlenden Prozesse von der inneren Umwandlung mit anschließender Schwingungsrelaxation dominiert werden, sollten unter der Prämisse der Gültigkeit des Energielückengesetzes (Gleichung 13) die  $k_{NR}$  von gleich substituierten *syn-syn* und *anti-anti* Isomeren ähnlich groß sein, da auch die  $S_0$ - $S_1$ -Energiedifferenzen (siehe  $E_{0-0}$ , Tabelle 21) ähnlich groß sind. Die  $k_{NR}$  des *syn-syn* Isomers **16a** ist aber rund 20 % größer als vom *anti-anti* Isomer **16b**. Bei **11a** und **11b** ist der Unterschied mit einem Faktor von 24 umso größer, was dieser Erwartung widerspricht. Demnach könnten weitere nicht strahlende Prozesse signifikant zum Zerfall des  $S_1$  beitragen. Besonders das *intersystem crossing* erscheint plausibel. Wegen des hohen Schwefelgehaltes und der damit verbundenen im Vergleich zum Kohlenstoff oder Stickstoff potentiell erhöhten Spin-Bahn Kopplung könnten relativ große Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ISC}$  für das *intersystem crossing* bei Dithieno[1,4]thiazinen auftreten. Die Koeffizientendichte, die im LUMO auf den Schwefel-

atomen lokalisiert ist, spricht für ein schnelleres *intersystem crossing* bei den *syn-syn* Isomeren. Während sich die Koeffizientendichte auf den Thiophen-Schwefelatomen bei den Isomeren **11a** und **11b** in Relation zueinander nur wenig unterscheidet, ist beim Thiazin-Schwefelatom ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Beim *syn-syn* Isomer **11a** ist dort eine größere Koeffizientendichte lokalisiert (Abbildung 80).



**Abbildung 80.** LUMO der Verbindungen **11a** und **11b** (PBE0/6-31G\*\*, Isoflächenwert bei 0.02 a.u.).

Auch dies ist sehr wahrscheinlich die Folge von Konjugationseffekten, wie sie bereits für die unsubstituierten Dithieno[1,4]thiazine **1** diskutiert wurden (siehe Kapitel 3.1.5.5). Das Thiazin-Schwefelatom ist bei den *syn-syn* Isomeren linear mit den 2,6-Substituenten konjugiert und ist stärker in das  $\pi$ -System involviert als bei den *anti-anti* Isomeren, wo stattdessen eine Kreuzkonjugation vorliegt. In Tabelle 26 ist die LUMO-Koeffizientendichte auf den Thiazin-Schwefelatomen den nicht strahlenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_{NR}$  gegenübergestellt.

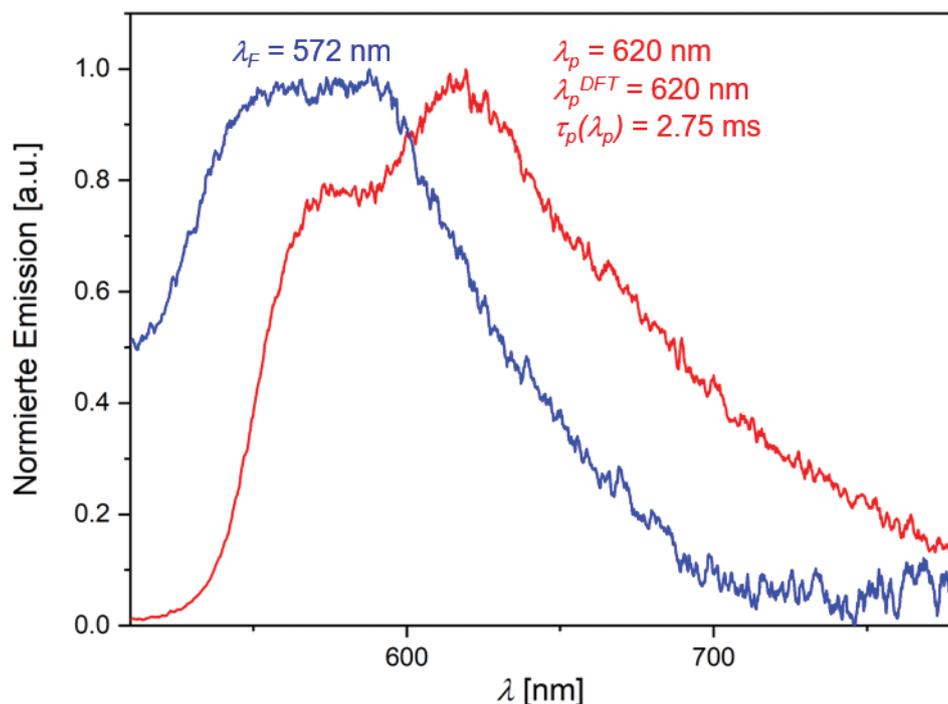
**Tabelle 26.** Anteile der LUMO-Koeffizientendichte auf dem Thiazin-Schwefelatom  $S_{LUMO}^{Thiazin}$  (PBE0/6-31G\*\*) und  $k_{NR}$  (abgeschätzt mithilfe der Strickler-Berg-Beziehung<sup>[173]</sup>).

Verbindung	$k_{NR}$ [s <sup>-1</sup> ]	$S_{LUMO}^{Thiazin}$ [%]	Verbindung	$k_{NR}$ [s <sup>-1</sup> ]	$S_{LUMO}^{Thiazin}$ [%]
<b>11a</b>	$4.25 \cdot 10^9$	0.65	<b>15</b>	$1.48 \cdot 10^{10}$	1.35
<b>11b</b>	$1.11 \cdot 10^8$	0.05	<b>16a</b>	$2.52 \cdot 10^8$	2.11
<b>13a</b>	$1.44 \cdot 10^9$	0.81	<b>16b</b>	$2.26 \cdot 10^8$	1.62
<b>13b</b>	$2.32 \cdot 10^8$	0.32	<b>16d</b>	$7.26 \cdot 10^8$	0.35
<b>13c</b>	$4.26 \cdot 10^{10}$	2.11			
<b>13d</b>	$2.58 \cdot 10^9$	1.62			

Die  $k_{NR}$  der übrigen Dithieno[1,4]thiazine wurden dafür aus  $k_R$  berechnet, die mithilfe der Strickler-Berg-Beziehung aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren abgeschätzt wurden.<sup>[173]</sup> Für eine bessere Vergleichbarkeit der mit unterschiedlichen Methoden bestimmten

$k_{NR}$  wurden auch die  $k_{NR}$  der Verbindungen **11a**, **11b**, **16a** und **16b**, die bereits mithilfe der zeitaufgelösten Spektroskopie bestimmt worden waren, analog abgeschätzt. Dabei zeigte sich zudem, dass die nach Strickler und Berg abgeschätzten  $k_{NR}$  und die zuvor bestimmten  $k_{NR}$  gut übereinstimmen. Bei allen *syn-syn* Isomeren sind sowohl die  $k_{NR}$  als auch die auf dem Thiazin-Schwefelatom lokalisierten LUMO-Koeffizientendichten größer. Die relativ große  $k_{NR}$  von **15** ist wahrscheinlich mit einer zusätzlich verstärkten Schwingungsrelaxation hervorgerufen durch den Triphenylamin-Substituenten zu erklären. Dies steht im Einklang mit der unerwartet großen Stokes-Verschiebung von **15**. Die Diaryl-Dithieno[1,4]thiazine **13** weisen nur geringe strukturelle Unterschiede auf. Daher kann die erhöhte  $k_{NR}$  vom Donor-substituierten **13c** bzw. **13d** gegenüber dem Acceptor-substituierten **13a** bzw. **13b** auf den elektronenschiebenden und somit die Schwefel-Elektronendichte erhöhenden Effekt der Donoren zurückgeführt werden.

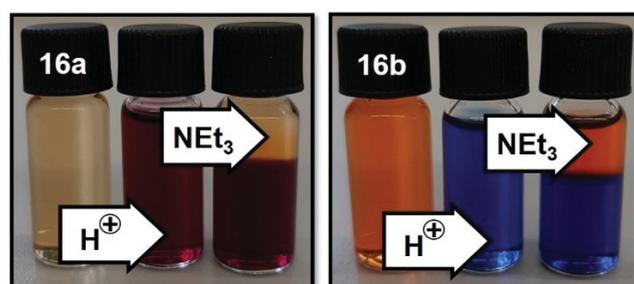
Die vermutlich gegenüber den *anti-anti* Isomeren höheren  $k_{ISC}$  der *syn-syn* Isomere lassen vermuten, dass die *syn-syn* Isomere wahrscheinlich eher eine detektierbare Phosphoreszenz zeigen als die *anti-anti* Isomere. Beim *syn-syn* Isomer **13c** konnte eine schwache Emissionsbande detektiert werden, die laut DFT-Berechnungen einer Phosphoreszenz aus dem  $T_1$  zugeordnet werden kann (Abbildung 81).



**Abbildung 81.** Phosphoreszenz (rot,  $\lambda_p$ ), Phosphoreszenzlebensdauer  $\tau_p$  und Fluoreszenz (blau,  $\lambda_F$ ) von **13c** (Toluol,  $c = 10^{-6}$  M,  $\lambda_{exc} = 420$  nm,  $T = 77$  K, ca. 30 min lang entgast mit  $N_2$ ) sowie TD-DFT-berechnete Phosphoreszenz  $\lambda_p^{DFT}$  (PBE0/6-31G\*\*, PCM Toluol).

Die bathochrome Verschiebung der Emissionsbande und die Lebensdauer von 2.75 ms sprechen für das Vorliegen von Phosphoreszenz. Beim korrespondierenden *anti-anti* Isomer **13d** konnte unter gleichen Messbedingungen keine Phosphoreszenz detektiert werden. Auch bei allen anderen *syn-syn* und *anti-anti* Isomeren wurde keine Phosphoreszenz detektiert. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass der strahlungslose Zerfall des  $T_1$  bei diesen sehr schnell ist, was wegen der zu erwartenden sehr kleinen  $S_0-T_1$ -Energiedifferenzen plausibel erscheint. Zum Beispiel würde laut DFT-Berechnungen (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) die  $S_0-T_1$ -Energiedifferenz bei Verbindung **11b** nur etwa 1.10 eV betragen.

Zusammengefasst können durch eine Acceptor-Substitution die photophysikalischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine stark beeinflusst werden. Die Acceptorstärke der Pyrimidin-Acceptoren von **16a** und **16b** kann durch Protonierung erhöht werden. Der Effekt der Acceptorstärke auf die photophysikalischen Eigenschaften soll abschließend noch einmal anhand dieser Protonierungsexperimente demonstriert werden. Sowohl **16a** als auch **16b** sind reversibel in Dichlormethan mit Trifluoressigsäure (TFA) protonierbar. Augenscheinlich lässt sich die Protonierung an einem Farbumschlag verfolgen. Verbindung **16a** ist blass orange in Lösung, während die protonierte Spezies **16aH<sup>+</sup>** dunkelrot ist. Verbindung **16b** ist orange in Lösung und die protonierte Spezies **16bH<sup>+</sup>** ist königsblau. Die Zugabe der Base Triethylamin regeneriert **16a** bzw. **16b** (Abbildung 82). Die Protonierung führt außerdem zu einer Fluoreszenz-Löschung.



**Abbildung 82.** Acidochromie von **16a** und **16b** (Protonierung mit TFA, Deprotonierung mit Triethylamin, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c \approx 10^{-4}$  M,  $T = 298$  K).

Der Farbumschlag ist durch die bathochrom und hyperchrom verschobenen längstwelligen Absorptionsbanden der protonierten Spezies **16aH<sup>+</sup>** und **16bH<sup>+</sup>** zu begründen. Dabei wird das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande  $\lambda_{max}$  bei der Protonierung des *anti-anti* Isomers **16b** um 0.23 eV weiter bathochrom verschoben als bei der Protonierung von **16a**. Die hyperchrome Verschiebung ist allerdings bei **16aH<sup>+</sup>** stärker als bei **16bH<sup>+</sup>** ausgeprägt. Dass eine Monoprotonierung am Pyrimidin stattfindet, konnte anhand von quantenchemischen Berechnungen bestätigt werden. Die simulierte UV/vis-Absorption der entsprechend protonierten Spezies **16aH<sup>+</sup>** und **16bH<sup>+</sup>** erklärt jeweils die Acidochromie. Wie bei den Neutral-

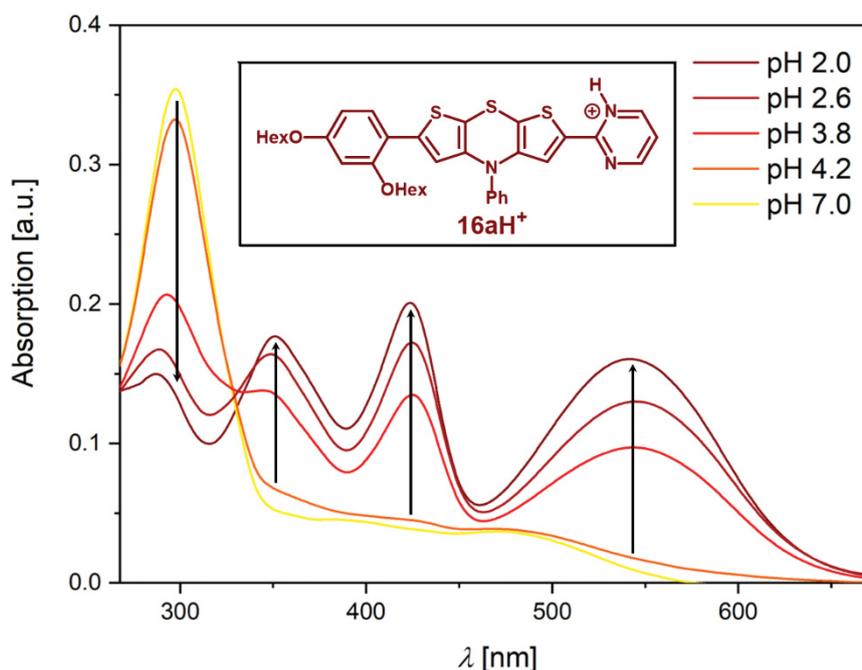
verbindungen **16** dominieren HOMO-LUMO-Übergänge die charakteristischen längstwelligsten Absorptionsmaxima von **16aH<sup>+</sup>** und **16bH<sup>+</sup>** (Tabelle 27).

**Tabelle 27.** Charakteristische Absorptionsmaxima  $\lambda_{max,exp}$  und deren Simulation  $\lambda_{max,ber}$  der protonierten Spezies **16aH<sup>+</sup>** und **16bH<sup>+</sup>** sowie bathochrome Verschiebung von  $\lambda_{max}$  durch die Protonierung  $\Delta E_{abs}(\mathbf{16} \rightarrow \mathbf{16H}^+)$ .

	$\lambda_{max,exp} (\epsilon)^a$ [nm] (L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max,ber}$ [nm] (f)	Dominanteste Übergänge	$\Delta E_{abs}(\mathbf{16} \rightarrow \mathbf{16H}^+)$ [eV]
<b>16aH<sup>+</sup></b> <sup>b</sup>	541 (17800)	578 (0.3380)	HOMO → LUMO (84 %)	0.34
<b>16bH<sup>+</sup></b> <sup>c</sup>	623 (16700)	642 (0.6524)	HOMO → LUMO (99 %)	0.57

a)  $\epsilon(\mathbf{16}^+)$  wurde aus den Titrationsexperimenten mit TFA abgeschätzt. Dafür wurde  $c(\mathbf{16}^+)$  mit dem  $pK_S$ -Wert (siehe Tabelle 28) beim vorliegenden pH-Wert berechnet; b) cam-B3LYP/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; c) PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Mithilfe von Titrationsexperimenten mit TFA (Abbildung 83) wurden die  $pK_S$ -Werte von **16aH<sup>+</sup>** und **16bH<sup>+</sup>** bestimmt (Tabelle 28).



**Abbildung 83.** Acidochromie am Beispiel von **16a** und Struktur der protonierten Spezies **16aH<sup>+</sup>** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K). Die pH-Abhängigkeit des UV/vis-Absorptionsspektrums ist mit Pfeilen hervorgehoben.

Im Vergleich zum Pyrimidinium ( $pK_S = 1.23^{[174]}$ ) sind die  $pK_S$ -Werte vom **16aH<sup>+</sup>** und **16bH<sup>+</sup>** deutlich größer (Tabelle 28). Quantenchemisch auf Basis einer literaturbekannten Methode<sup>[175]</sup> berechnete  $pK_S$ -Werte (jedoch für wässrige Systeme) bestätigen die Größenordnung der experimentellen  $pK_S$ -Werte. Die berechneten  $pK_S$ -Werte sind zwar etwas größer als die

experimentell bestimmten, aber vermutlich ist dies auf die bessere Stabilisierung der kationischen protonierten Spezies in Wasser zurückzuführen. Die verringerte Säurestärke der protonierten Spezies bzw. die erhöhte Basizität des Pyrimidin-Stickstoffs ist jeweils auf die Stabilisierung des Kations durch das Dithieno[1,4]thiazin zurückzuführen. Dabei korreliert die stärkere Wechselwirkung der *anti-anti* Isomere mit 2,6-Substituenten mit dem größeren  $pK_S$ -Wert von **16bH<sup>+</sup>** im Vergleich zu **16aH<sup>+</sup>**. Dies spiegelt auch die Änderung der Dithieno[1,4]thiazin-Pyrimidin-Bindungsordnung  $\Delta B.O.(DTT-pyr)$  wider, die sich im Zuge der Stabilisierung des Kations bei **16bH<sup>+</sup>** stärker erhöht als bei **16aH<sup>+</sup>**. Zudem planarisiert **16bH<sup>+</sup>** stärker als **16aH<sup>+</sup>** im Vergleich zu **16b** bzw. **16a**.

**Tabelle 28.** Experimentell bestimmte und via DFT berechnete  $pK_S$ -Werte von **16aH<sup>+</sup>** und **16bH<sup>+</sup>** und Änderung der Dithieno[1,4]thiazin-Pyrimidin Bindungsordnung  $\Delta B.O.(DTT-pyr)$  sowie des *S,N*-Faltwinkels  $\Delta\vartheta$  durch Protonierung.

	$pK_S^a$	$pK_S^{DFT\ b}$	$\Delta B.O.(DTT-pyr)$ [%]	$\Delta\vartheta$ [°]
<b>16aH<sup>+</sup></b>	2.94	3.26	+10	+7
<b>16bH<sup>+</sup></b>	3.26	4.99	+14	+18

a) Bestimmt aus den UV/vis-Absorptionsspektren durch Titration gegen TFA in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (siehe Kapitel 3.2.7.2);  
b) PBE0/6-31G\*\*, SMD H<sub>2</sub>O.

### 3.2.8 Fazit zu 2,6-difunktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen

Die für die Funktionalisierung von Thiophenen entwickelten Ein-Topf-Synthesen ermöglichen einen schnellen und effizienten Zugang zu 2,6-funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen. Durch die Substitution, besonders die Acceptor-Substitution, können die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften über einen weitläufigen Bereich eingestellt werden. Die Dithieno[1,4]thiazine zeichnen sich dabei gegenüber Phenothiazinen durch stark kathodisch verschobene Redoxpotentiale aus. Gleichzeitig sind Absorption und Fluoreszenz bathochrom verschoben. Der Thiazin-Thieno-Anellierungsmodus ist dabei jedoch verantwortlich für grundlegende Unterschiede zwischen den *syn-syn* und den *anti-anti* Isomeren. Von der Molekülgeometrie über die Oszillatorstärken bis hin zu den Fluoreszenzquantenausbeuten – die stärkere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte bei den *anti-anti* Isomeren führt zu diesen entscheidenden Unterschieden.

Da Acceptor-substituierte Dithieno[1,4]thiazine redoxaktive Fluorophore sind, könnten sie beispielsweise in OLED oder redoxschaltbaren Luminophoren eingesetzt werden. Insbesondere die *anti-anti* Isomere bieten sich dafür wegen ihrer höheren Fluoreszenzquantenausbeuten an. Für die Entwicklung von neuen TADF-Emittern<sup>[105]</sup> bieten sich bei einer Funktionalisierung über die Thiophen- $\alpha$ -Positionen hingegen eher die *syn-syn* Isomere an,

weil mit diesen Donor-Acceptor-Konjugate mit größerem Charge-Transfer-Charakter zugänglich sind und außerdem Hinweise auf eine höhere Geschwindigkeitskonstante des *intersystem crossings* vorliegen. Auf Basis von Phenothiazinen wurden bereits OLED<sup>[176]</sup> und redoxschaltbare Luminophore<sup>[109,177]</sup> konstruiert. Mit dem Austausch von Phenothiazinen gegen Dithieno[1,4]thiazine könnten die Eigenschaften optimiert, die Molekülgröße aber weitestgehend beibehalten werden, was potentiell effizientere Anwendungen ermöglicht.<sup>[163]</sup> Der intensive Nahinfrarotemitter **11a** ist darüber hinaus für biologische Anwendungen interessant.<sup>[178]</sup> Dithienopyrrole sind neben den Phenothiazinen weitere Kongenere der Dithieno[1,4]thiazine, die sich von diesen formal durch die Entfernung des Thiazin-Schwefelatoms ableiten. In der aktiven Schicht von effizienten Organischen Solarzellen wurden sowohl Dithienopyrrole<sup>[164]</sup> als auch Phenothiazine<sup>[44]</sup> mit ähnlichen Strukturen wie **11a** und **11b** eingesetzt. Insbesondere **11b** bietet sich für einen Einsatz in Organischen Solarzellen an, weil dessen UV/vis-Absorption intensiver und weiter bathochrom verschoben als von analogen Phenothiazinen ist. Zudem ist die Absorption von **11a** und **11b** weiter bathochrom verschoben als bei Dithienopyrrol-Oligomeren mit weitaus ausgedehnteren konjugierten  $\pi$ -Systemen.<sup>[44]</sup> Auch in effizienten DSSC wurden Phenothiazine bereits eingesetzt,<sup>[45,138]</sup> was zum Einsatz von Dithieno[1,4]thiazinen in DSSC zur Optimierung der Eigenschaften motiviert.

### 3.3 Das Dithieno[1,4]thiazin in Organischen Solarzellen

Die reversible Oxidation und die bathochrom verschobene Absorption der Acceptor-substituierten Dithieno[1,4]thiazine wirft die Frage auf, ob Dithieno[1,4]thiazine als Sensibilisatoren für effiziente DSSC einsetzbar sind. Im Folgenden werden Dithieno[1,4]thiazine in Hinblick auf einen Einsatz in der DSSC untersucht.

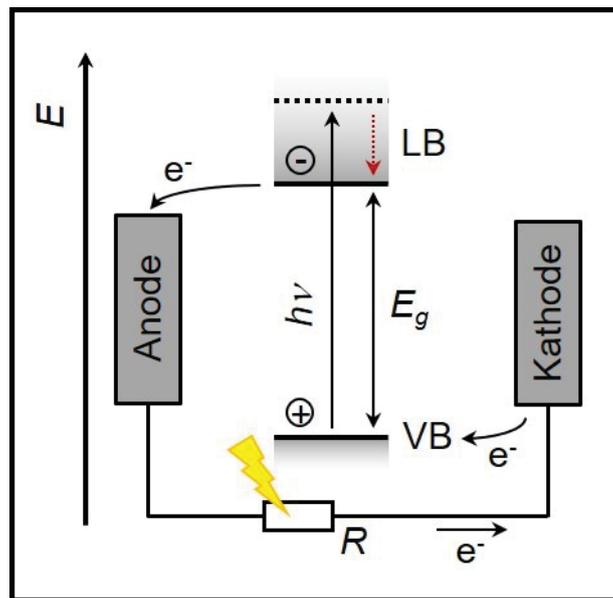
#### 3.3.1 Literaturübersicht zu farbstoffsensibilisierten Organischen Solarzellen

Generell dienen Solarzellen zur Transformation von Lichtenergie in elektrische Energie und können damit zur Stromerzeugung aus Sonnenenergie verwendet werden.<sup>[179]</sup> Letztlich ist das Sonnenlicht eine der größten Energiequellen,<sup>[180]</sup> die überdies auf einer menschheitsgeschichtlichen Zeitskala praktisch unerschöpflich ist.<sup>[181-182]</sup> Vor dem Hintergrund der Abhängigkeit von endlichen fossilen Ressourcen und der Klimaproblematik stellt die Photovoltaik einen attraktiven Lösungsansatz für eine zukunftsweisende und nachhaltige Energieversorgung dar.<sup>[180,183]</sup>

Solarzellen werden daher bereits zur Stromerzeugung eingesetzt. Allerdings basieren die handelsüblichen Solarzellen in der Regel auf anorganischen Halbleitermaterialien, allen voran Silizium. Ebenfalls den anorganisch-chemisch basierten Solarzelltechnologien zuzuordnen sind die Perowskit-Solarzellen. Alternative auf organischen Materialien basierende Solarzellen wurden ebenfalls entwickelt, sind aber in der Praxis bisher eher Nischentechnologien wegen der vergleichsweise niedrigen Effizienz der Photostromerzeugung. Unter Organischen Solarzellen werden verschiedene Entwicklungen zusammengefasst – darunter die sogenannten Plasiksolarzellen und die farbstoffsensibilisierten Organischen Solarzellen (DSSC). Unter Laborbedingungen wurde mit einkristallinem Silizium schon im Jahr 2002 eine Effizienz von bis zu 25 % erreicht.<sup>[184]</sup> Die Effizienz von Perowskit-Solarzellen liegt aktuell in einer ähnlichen Größenordnung.<sup>[185]</sup> DSSC erreichten hingegen bis zum Jahr 2019 nur eine Effizienz von etwa 12 %.<sup>[186]</sup> Trotzdem bieten Organische Solarzellen einige Vorteile. Die in der Regel kostengünstigeren und umweltverträglicheren Synthesen von organischen im Vergleich zu anorganischen Materialien sind beispielsweise vorteilhaft. Außerdem lässt sich in der Organischen Synthese oftmals über diversitätsorientierte Konzepte schnell eine Vielzahl von Modifikationen realisieren, was eine weitere Optimierung der Effizienz erleichtert.<sup>[13,180,187]</sup>

Da die Lichtquelle für die Photostromerzeugung in der Regel das Sonnenlicht ist, hängt die Effizienz der Solarzellen entscheidend davon ab, welcher Anteil der Sonnenenergie absorbiert wird, also für die Energieumwandlung zur Verfügung steht. Bei Silizium-basierten Solarzellen gibt die Bandstruktur des Halbleiters Silizium diesen Anteil vor. Typischerweise liegt die Bandlücke  $E_g$  in Silizium-Solarzellen in der Größenordnung von 1.1 eV, wodurch 77 % des Sonnenspektrums absorbiert werden können.<sup>[188]</sup> Die Bandlücke stellt die Untergrenze für die

noch nutzbare Photonenenergie dar. Licht mit einer Energie größer oder gleich der Bandlücke kann absorbiert werden und einen Photostrom generieren (Schema 58). Dabei werden die Elektronen aus dem Valenzband VB ins Leitungsband LB angeregt, was die Ausbildung von Elektron-Loch-Paaren zufolge hat. Entlang eines Potentialfeldes, das durch den Kontakt einer p- und einer n-dotierten Halbleiterschicht erzeugt wird, migrieren die Elektronen und Löcher voneinander weg zur Anode bzw. Elektrode. Daraus resultiert eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, die schließlich einen Stromfluss, den Photostrom, induziert.<sup>[189]</sup> Damit gibt die Bandlücke im Fall einer verlustfreien Ladungsmigration über die Anzahl der absorbierten Photonen den idealen maximalen Photostrom vor.



**Schema 58.** Auf den Absorptionsprozess reduzierte Generierung des Photostromes (dargestellt durch den Blitz am Widerstand  $R$ ) in einer halbleiterbasierten Solarzelle. Dargestellt ist die Absorption eines Photons der Frequenz  $\nu$ , dessen Energie größer der Bandlücke  $E_g$  ist und die gleichzeitige Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares durch die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband VB ins Leitungsband LB. Die relative Lage der Elektroden gibt deren Potential nicht wieder.

Je kleiner die Bandlücke ist, desto größer sollte demnach der Photostrom werden können. Jedoch korreliert die Bandlücke auch mit der Zellspannung, die entgegengesetzt von dieser abhängig ist. Somit wird die Leistung einer solchen Solarzelle nicht beliebig steigen, wenn die Bandlücke verringert wird. Einen Zusammenhang zwischen der Effizienz  $\eta$ , die als Verhältnis der Eingangs-Strahlungsleistung und der elektrischen Ausgangsleistung definiert ist, und der Bandlücke  $E_g$  einer Halbleiter-Solarzelle leiteten Shockley und Queisser her (Gleichung 28). Dabei näherten sie das Sonnenspektrum  $u$  als schwarzen Strahler. Für eine Bandlücke von etwa 1.1 eV ergab sich unter den idealisierten Bedingungen eine Obergrenze der Effizienz von etwa 30 %. Diese Grenze wird als Shockley-Queisser-Limit bezeichnet.<sup>[190]</sup>

$$\eta(E_g) = \frac{E_g \cdot \int_{E_g}^{\infty} \frac{u(E)}{E} dE}{\int_0^{\infty} u(E) dE} \quad (\text{Gleichung 28})$$

Im Allgemeinen wird die Effizienz  $\eta$  (oder auch Gesamteffizienz bzw. Photoumwandlungseffizienz PCE) experimentell aus dem Verhältnis der Eingangs-Strahlungsleistung  $P_L$  und der maximalen elektrischen Ausgangsleistung der Solarzelle  $P_S$  bestimmt. Die maximale elektrische Ausgangsleistung der Solarzelle  $P_S$  wird üblicherweise über die maximal erzielten Strom- und Spannungswerte,  $j_{SC}$  und  $U_{OC}$ , ausgedrückt und die Eingangs-Strahlungsleistung  $P_L$  über die gemittelte Strahlungsleistung der Lichtquelle  $I_0$ . Dabei entsprechen  $j_{SC}$  der sogenannten Kurzschlussstromdichte (Strom bei widerstandsfreiem Betrieb) und  $U_{OC}$  der Leerlaufspannung (Spannung beim stromlosen Betrieb). Neben der Anzahl der absorbierten Photonen wird  $j_{SC}$  von der Effizienz des Ladungstransfers und der Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb des Devices beeinflusst. Bei der Berechnung via  $j_{SC}$  und  $U_{OC}$  muss der Füllfaktor  $FF$  zusätzlich als Korrekturfaktor eingeführt werden (Gleichung 29).<sup>[191]</sup>

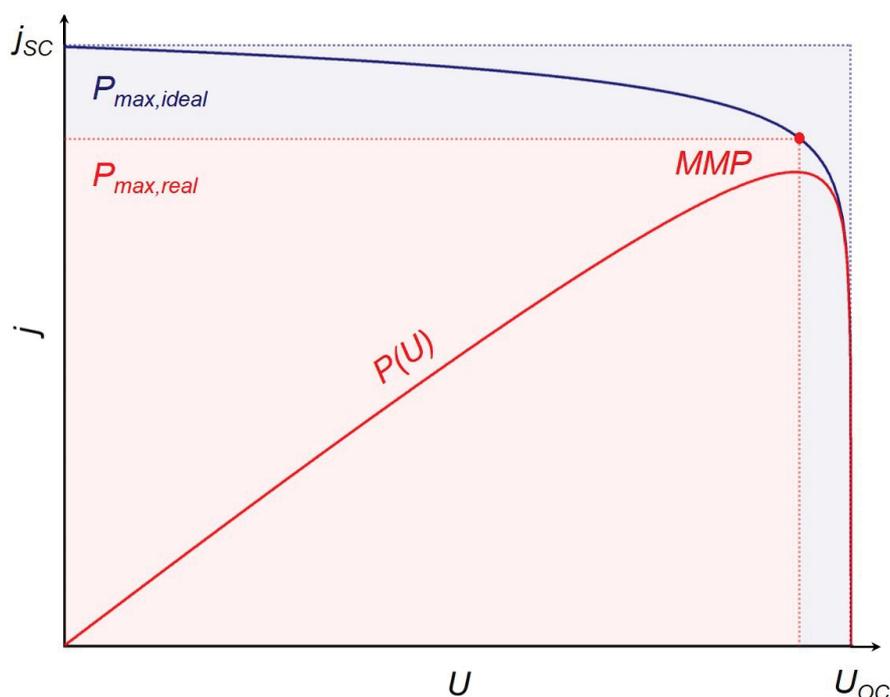
$$\eta = \frac{P_S}{P_L} = FF \cdot \frac{j_{SC} \cdot U_{OC}}{I_0} \quad (\text{Gleichung 29})$$

Der Füllfaktor gibt das Verhältnis der realen maximalen Leistung  $MPP$  (*maximum power point*) zur idealen maximalen Leistung, dem Produkt aus  $j_{SC}$  und  $U_{OC}$ , an (Gleichung 30) Dieser ist ein Maß für die Abweichung von einer idealen, verlustfreien Solarzelle.<sup>[191]</sup>

$$FF = \frac{MPP}{U_{OC} \cdot j_{SC}} \quad (\text{Gleichung 30})$$

In Abbildung 84 ist eine typische  $U$ - $j$ -Kennlinie einer Solarzelle gezeigt, die sowohl den Unterschied zwischen der realen und idealen Leistung als auch  $j_{SC}$  und  $U_{OC}$  visualisiert. Die PCE entspricht einer externen Quantenausbeute bezogen auf die Nutzleistung der Solarzelle. Gezieltere Aussagen über die Effizienz der Photostromgenerierung in Abhängigkeit der Photonenenergie und des Strahlungsspektrums der Lichtquelle können anhand der IPCE (*Incident Photon-to-Current Efficiency*) getroffen werden. Diese ebenfalls externe Quantenausbeute gibt das Verhältnis der Anzahl der generierten Photoelektronen pro Zeiteinheit  $\dot{N}_e$  zu der Anzahl der eingestrahlt Photonen einer definierten Energie bzw. Wellenlänge pro Zeiteinheit  $\dot{N}_p$  an (Gleichung 31).<sup>[191]</sup>

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{\dot{N}_e}{\dot{N}_p} = \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{j(\lambda)}{I_0(\lambda) \cdot \lambda} \quad \text{mit} \quad \dot{N} = \frac{dN}{dt} \quad (\text{Gleichung 31})$$



**Abbildung 84.** Beispiel für eine  $U$ - $j$ -Kennlinie (blau) einer Solarzelle und die daraus resultierende ideale Maximalleistung  $P_{max,ideal}$  sowie die Leistung in Abhängigkeit der Spannung  $P(U)$  (rot), die den *maximum-power-point* MMP definiert, und die reale Maximalleistung  $P_{max,real}$ . Der ohne Belichtung entgegengesetzt fließende Dunkelstrom wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.<sup>[191]</sup>

Beim Wechsel von Halbleitern zu organischen Materialien in der aktiven Schicht einer Solarzelle können diese Größen zur Charakterisierung der Effizienz analog angewendet werden. Allerdings unterscheidet sich die Funktionsweise in einigen Punkten. Anstelle der Bandstruktur von Halbleitern sind die elektronischen Zustände organischer Moleküle durch diskrete Energieniveaus und daher durch definierte Absorptionsbanden charakterisiert. Die Energielücke zwischen dem höchsten besetzten elektronischen Zustand und dem niedrigsten unbesetzten ist gleichzeitig in der Regel bei organischen Molekülen größer ( $\Delta E \approx 1.2 - 2.0$  eV). Dies limitiert häufig die Gesamteffizienz, was unter Berücksichtigung des Shockley-Queisser-Limits plausibel erscheint, da ein Optimum der Effizienz – allerdings bezogen auf Halbleiter und daher nicht in seiner ursprünglichen Form direkt vergleichbar – für kleinere Energielücken vorhergesagt wurde (siehe Gleichung 28).<sup>[190-191]</sup> Zum Beispiel würde bei einer Energielücke von 2.0 eV nur noch maximal 20 % des Sonnenspektrums absorbiert werden können. Wegen der definierten Bandenstruktur der Absorptionsspektren von organischen Molekülen (siehe dazu auch Kapitel 3.2.7.2) ist zudem mit der Absorption eines kleineren Anteils des Sonnenspektrums zu rechnen.

In DSSC werden organische Chromophore als Sensibilisatoren eingesetzt, die zumeist an eine Schicht aus mesoporösem Titandioxid (Anatas) gebunden sind. Die Generierung des Photostroms basiert auf der photonischen Anregung der Sensibilisatoren, die letztendlich im Zusammenspiel mit den übrigen Komponenten der Zelle die Erzeugung einer Potentialdifferenz zur Folge hat. Die Erzeugung des Photostroms in einer DSSC und damit die Effizienz hängt also entscheidend vom organischen Sensibilisator ab. Dieser sollte für eine effiziente Photostromerzeugung eine möglichst kleine minimale Anregungsenergie und außerdem eine möglichst panchromatische Absorption haben.<sup>[192-193]</sup> Das Funktionsprinzip und der Aufbau einer DSSC (Schema 60) wird im Folgenden näher erläutert. Beim Aufbau wird der Fokus auf die gängigsten Zelldesigns gelegt, neben denen aber noch einige weitere Modifikationen untersucht wurden.

Bereits 1991 wurde die DSSC von Grätzel entwickelt und wird daher auch als Grätzel-Zelle bezeichnet. Diese frühen DSSC erreichten eine PCE von etwa 7 %.<sup>[194]</sup> Die Basis einer DSSC bilden die Anode und die Kathode, die die Zelle umschließen. Beide Elektroden bestehen in der Regel aus Glas und sind mit einem transparenten, leitfähigen Material beschichtet, um einerseits Licht möglichst ungehindert in die Zelle eindringen zu lassen und andererseits einen äußeren Stromkreis für die Ausnutzung der Potentialdifferenz anlegen zu können. Neben Glas kommen auch flexiblere Polymere zum Einsatz. Als elektrisch leitfähige und gleichzeitig transparente Beschichtungen haben sich halbleitende Metalloxide wie beispielsweise Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO) oder Indiumzinnoxid etabliert.<sup>[195]</sup> Anode und Kathode unterscheiden sich hinsichtlich ihrer weiteren Beschichtungen. Die Kathode wird in der Regel mit Platin-Nanopartikeln beschichtet. Die Anode wird in den meisten Fällen, wie bereits erwähnt, mit Titandioxid vorwiegend in der Anatas-Modifikation beschichtet. Andere Metalloxide wurden ebenfalls eingesetzt.<sup>[192]</sup> Die mesoporöse Struktur des Titandioxids vergrößert die aktive Oberfläche der Anode um einen Faktor von bis zu 1000, wodurch eine große Anzahl von Sensibilisatoren angebonden werden kann.<sup>[193]</sup> Diese werden häufig durch Kondensation mit Carbonsäure- oder Phosphonsäure-Linkern an die Titandioxid-Oberfläche gebunden.<sup>[196]</sup> Zwischen Anode und Kathode befindet sich ein meistens flüssiger Elektrolyt, der den Ladungstransport zwischen den Elektroden gewährleistet.

Analog zur konventionellen Halbleiter-Solarzelle wird zunächst der Sensibilisator durch die Absorption eines Photons hinreichend großer Energie angeregt. Die Anregungsenergie organischer Sensibilisatoren ist oft kleiner als die Bandlücke von Titandioxid ( $E_g \approx 3.2 \text{ eV}$ <sup>[197]</sup>). Der Sensibilisator steigert in Kooperation mit dem Titandioxid den Anteil des Sonnenspektrums, der genutzt werden kann. Zwischen dem elektronisch angeregten Chromophor und dem Leitungsband des Titandioxids kann im nächsten Schritt ein Elektronentransfer stattfinden. Ist dieser photoinduzierte Elektronentransfer (PET) schnell gegenüber den konkurrierenden strahlenden und nicht-strahlenden Zerfallsprozessen (z.B. Fluoreszenz,

siehe Kapitel 3.2.7.2) des angeregten Zustands des Sensibilisators, dann ist der PET effizient. Die Effizienz des PET, also die Quantenausbeute der Elektroneninjektion  $\Phi_{inj}$ , bestimmt neben der Effizienz der Absorption *LHE* (*light harvesting efficiency*) und der Effizienz des Abtransports der vom Sensibilisator transferierten Elektronen in den Stromkreis  $\eta_{col}$  den Photostrom bzw. die IPCE (Gleichung 32).<sup>[198-200]</sup>

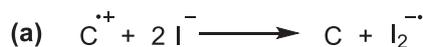
$$IPCE = \Phi_{inj} \cdot LHE \cdot \eta_{col} \quad \text{mit} \quad LHE = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad (\text{Gleichung 32})$$

Bei einer Schichtdicke von etwa 10  $\mu\text{m}$  zeigte sich ein optimaler Ladungstransport.<sup>[201]</sup> Die Geschwindigkeit der Elektroneninjektion in das Leitungsband des Titandioxids wächst mit der thermodynamischen Triebkraft für diesen Prozess an. Die Energiedifferenz zwischen dem Leitungsband und dem elektronisch angeregten Zustand des Sensibilisators  $\Delta G_{PET}$ , aus dem der PET stattfindet, skaliert mit der Quantenausbeute der Elektroneninjektion (Gleichung 33).<sup>[200]</sup>

$$\Phi_{inj} \propto f(\Delta G_{PET}) \quad (\text{Gleichung 33})$$

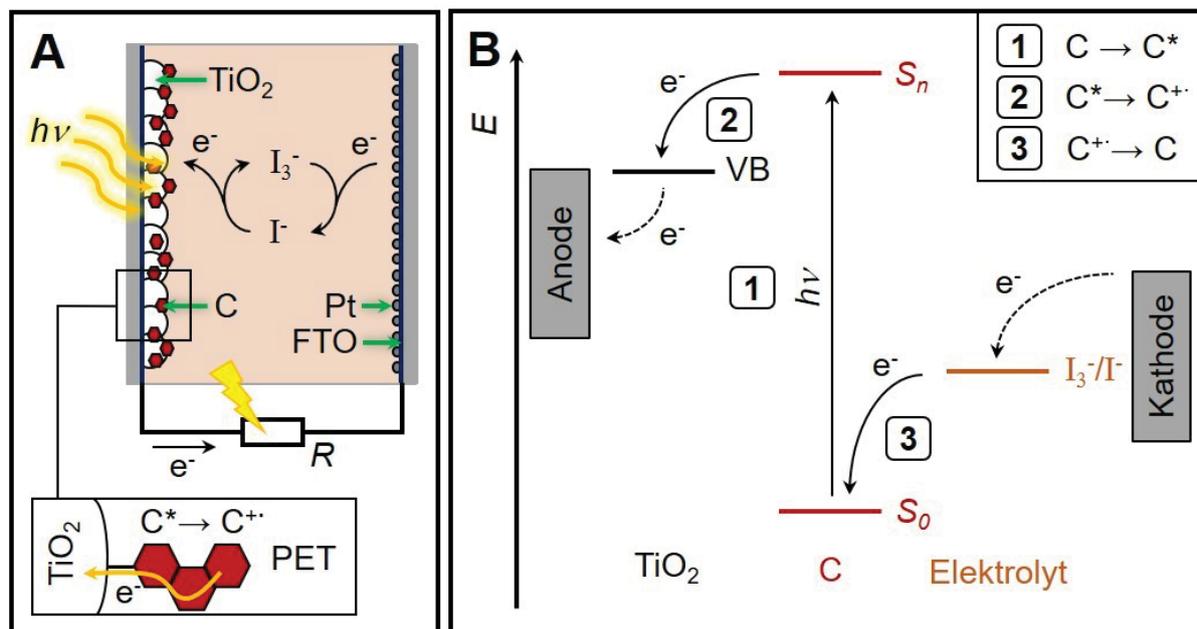
Generell kann die Geschwindigkeitskonstante des PET auch im Sinne von Fermis Goldener Regel (siehe Gleichung 15, Kapitel 3.2.7.2) über die Kommunikation der Wellenfunktionen der angeregten Zustände des Sensibilisators mit denen des Leitungsbandes des Titandioxids erklärt werden. Die Bedeutung der Ligation des Sensibilisators wird vor diesem Hintergrund deutlich, denn nicht nur die Energie der Zustände, sondern auch die Überlappung der Wellenfunktionen ist entscheidend. Sind diese Bedingungen erfüllt kann der PET Effizienzen von bis zu 100 % erreichen.<sup>[202]</sup> Für das Fermi-Niveau von Titandioxid in der DSSC wird allgemein ein Potential von -0.50 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) angenommen. Folglich muss das Redoxpotential des angeregten Sensibilisators darunter liegen.<sup>[192]</sup> Beim PET wird der Sensibilisator oxidiert. Durch einen Elektronentransfer vom Elektrolyten wird dieser daraufhin regeneriert. Der Elektrolyt wird wiederum von der Kathode regeneriert, sodass schließlich der Stromkreis geschlossen ist, falls Anode und Kathode leitend miteinander verbunden sind.<sup>[183]</sup> Häufig kommen Triiodid-Iodid-basierte Elektrolyten zum Einsatz, die sich für eine flächendeckende und schnelle Reduktion der Sensibilisatoren als vorteilhaft erwiesen haben. Die Platin-Nanopartikel katalysieren die Reduktion des Elektrolyten an der Kathodenoberfläche.<sup>[203]</sup> Allerdings müssen die von den Elektronen durchlaufenen Energieniveaus wie beim PET aufeinander so abgestimmt sein, dass ein Stromfluss thermodynamisch begünstigt ist. Das Oxidationspotential des Sensibilisators muss demnach kleiner sein als das des Elektrolyten. Das Redoxpotential des Triiodid-Iodid-Redoxpaares beträgt 0.40 V vs. NHE. Bei der Reduktion des Sensibilisators vom Iodidion wird

aber intermediär das Iod-Radikalanion gebildet ( $\varphi_{I^-/I_2^{\cdot-}} = 0.54 \text{ V vs. NHE}$ ), das erst durch eine Disproportionierung das Triiodid-Iodid-Redoxpaar bildet (Schema 59).<sup>[204]</sup>



**Schema 59.** (a) Reduktion des Sensibilisators C und (b) Disproportionierung des Iod-Radikalanions.

Die Sensibilisatorschicht auf der Anode fungiert außerdem als Isolator zwischen dem Elektrolyten und dem Titandioxid, wodurch Rekombinationsprozesse zwischen diesen gestört werden. An die Oberfläche des Titandioxids coadsorbierende Additive wie 4-*tert*-Butylpyridin können durch eine zusätzliche Verkleinerung der Grenzfläche Rekombinationsprozesse weiter verringern. Bei diesen Rekombinationsprozessen handelt es sich beispielsweise um den Elektronenrücktransfer vom Titandioxid zum oxidierten Sensibilisator oder dem weitaus bedeutenderen Elektronenrücktransfer vom Titandioxid zum Elektrolyten. Diese Rücktransfers stellen in Bezug auf die Photostromerzeugung unproduktive Verlustreaktionen dar.<sup>[199,205]</sup>



**Schema 60.** (A) Vereinfachter Aufbau und Funktionsprinzip einer DSSC. Der photoinduzierte Elektronentransfer PET vom elektronisch angeregten Chromophor C\* auf das TiO<sub>2</sub> ist vergrößert dargestellt. (B) Vereinfachtes Energieniveauschema und Elektronenreaktionen der Photostromerzeugung in einer DSSC bestehend aus den Teilschritten 1 (Lichtabsorption des Chromophors C), 2 (PET in das Valenzband VB von TiO<sub>2</sub>) und 3 (Reduktion von C durch den Elektrolyten). Die Ladungsmigrationen zu den Elektroden sind als gestrichelte Pfeile angedeutet. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Bandstruktur, die mesoporöse Natur von TiO<sub>2</sub>, die Schwingungszustände von C sowie das  $I_2^{\cdot-}/I^-$ -Redoxpaar nicht dargestellt.

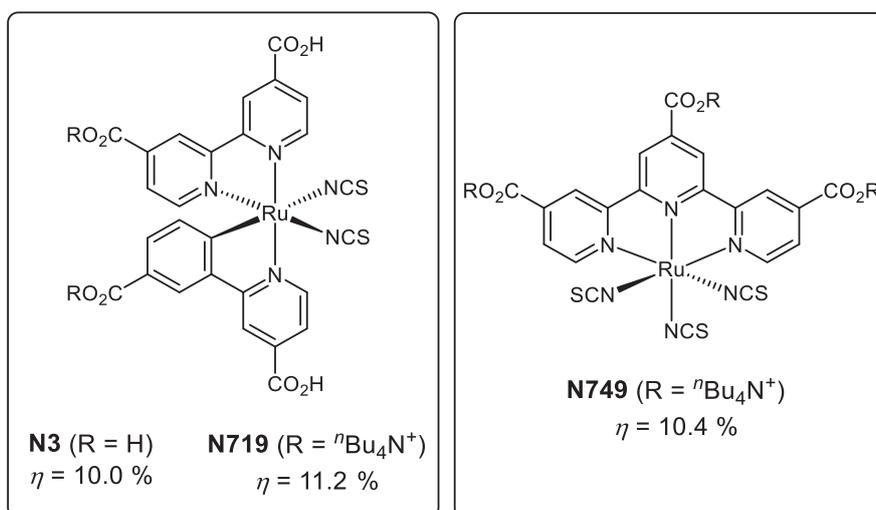
In der Regel hängt die Geschwindigkeit der Rekombinationsreaktionen abgesehen von den spezifischen Eigenschaften des Sensibilisators und des Elektrolyten von der Größe der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Titandioxid ab. In einer idealen, verlustfreien DSSC entspricht die maximale Zellspannung  $U_{OC}$  der Potentialdifferenz des Leitungsbandes des Titandioxids  $\varphi_{LB}$  und des Redoxpotentials des Elektrolyten  $\varphi_{Elektrolyt}$  (Gleichung 34). Für eine DSSC mit Triiodid/Iodid-Elektrolyt und Titandioxid-beschichteter Anode ergibt sich demnach eine Obergrenze für  $U_{OC}$  von etwa 900 mV.

$$U_{OC} = |\varphi_{LB} - \varphi_{Elektrolyt}| \quad (\text{Gleichung 34})$$

Sobald aber Rekombinationsprozesse stattfinden sinkt  $U_{OC}$ . Je größer die Geschwindigkeitskonstante der Rekombinationsprozesse  $k_{RK}$ , die Elektronendichte des Leitungsbandes ohne Bestrahlung  $\rho_{LB,dunkel}$  und die Konzentration  $c$  der Triiodid-Ionen ist, desto kleiner wird  $U_{OC}$  (Gleichung 35). Im Gegenzug steigt  $U_{OC}$  sowohl mit der Temperatur  $T$  als auch dem Injektionsstrom  $j_{inj}$ . Dieser entspricht dem PET-Strom vom Sensibilisator ins Leitungsband des Titandioxids.<sup>[206]</sup>

$$U_{OC} = \frac{k_B \cdot T}{e} \cdot \ln \left( \frac{j_{inj}}{k_{RK} \cdot \rho_{LB,dunkel} \cdot c(I_3^-)} \right) \quad (\text{Gleichung 35})$$

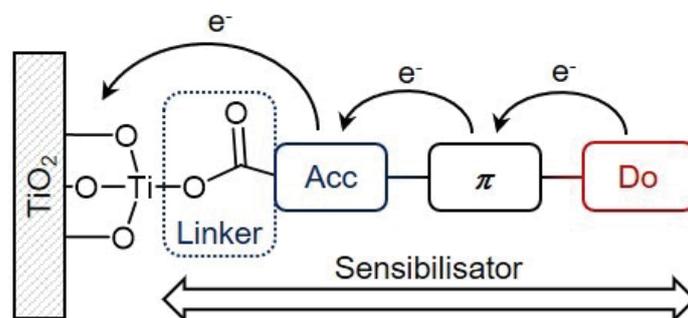
Im Folgenden werden einige Beispiele für Sensibilisatoren diskutiert. Die initial von Grätzel als Sensibilisator eingesetzten Chromophore sind Ruthenium(II)-Komplexe. Besonders häufig wurden dabei Bipyridine und Terpyridine als Liganden eingesetzt. Bis heute gehören solche Ruthenium-Komplexe zu den effizientesten Sensibilisatoren. Beispielsweise mit den Sensibilisatoren **N3**, **N719** und **N749** wurden hohe PCE von 10 – 11 % erreicht (Abbildung 85).<sup>[207-210]</sup>



**Abbildung 85.** Ruthenium-basierte Sensibilisatoren **N3**,<sup>[207]</sup> **N719**<sup>[209-210]</sup> und **N749** („Black-dye“).<sup>[208]</sup>

Die Sensibilisatoren **N3** und **N719** werden als Standards eingesetzt, um die Solarzellperformance unterschiedlicher Devices vergleichen zu können, die ansonsten wegen der starken Abhängigkeit vom jeweiligen Aufbau und der Messmethode schwer vergleichbar sind.<sup>[211-213]</sup> Breite Metall-zu-Ligand Charge-Transfer-Übergänge (MLCT) im Nahinfrarot-Bereich, die außerdem den PET begünstigen, tragen zu den vergleichsweise hohen PCE der Ruthenium-basierten Sensibilisatoren bei.<sup>[214]</sup> Allerdings sind die MLCT vergleichsweise wenig intensiv ( $\epsilon \approx 15000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), weshalb trotz der relativ panchromatischen Absorption das Problem einer geringen *LHE* besteht. Sowohl die Modifikation der Liganden als auch die Variation des Metallzentrums wurden zur Optimierung der Solarzellperformance extensiv untersucht.<sup>[215-216]</sup>

Zur Optimierung der Solarzellperformance wurden metallfreie organische Sensibilisatoren ebenfalls intensiv untersucht. Diese können einfacher modifiziert werden und enthalten keine Übergangsmetalle, was sie potentiell kostengünstiger und umweltfreundlicher macht. Dies ist für eine nachhaltige Stromerzeugung erstrebenswert.<sup>[13,180,187]</sup> Mit rein organischen Sensibilisatoren wurden zwar bereits ähnlich effiziente Solarzellen (PCE  $\approx 10\%$ <sup>[217-218]</sup>) wie mit den Standard-Ruthenium-Sensibilisatoren, **N3**, **N719** und **N749** konstruiert, aber bisher konnten die Effizienzen von anorganischen Solarzellen nicht übertroffen werden.<sup>[219]</sup> Auch mit rein organischen Sensibilisatoren können eine panchromatische und weit bathochrom verschobene Absorption erreicht werden. Besonders in Donor-Acceptor-Konjugaten, die sich daher unter anderem als ein grundlegendes Leitmotiv für das Strukturdesign solcher Sensibilisatoren hervorragen haben (Schema 61), kommen häufig charakteristische breite und bathochrom verschobene Charge-Transfer-Übergänge vor. Im Gegensatz zu den MLCT der Ruthenium-basierten Sensibilisatoren sind diese in der Regel intensiver.<sup>[220]</sup>

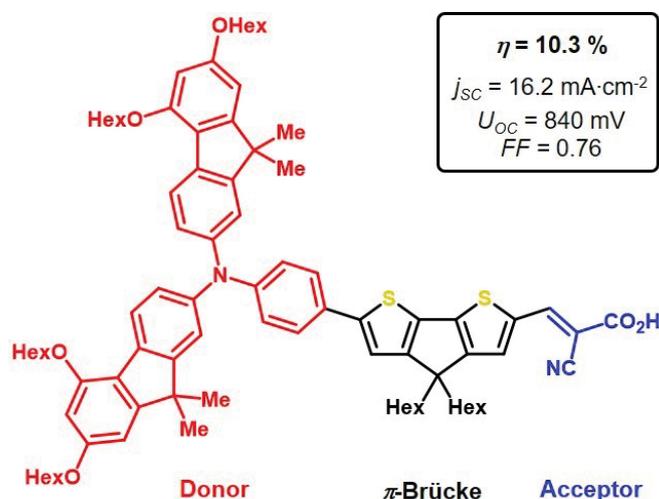


**Schema 61.** PET vom Sensibilisator zum Titandioxid und das grundlegende Leitmotiv des Strukturdesigns von metallfreien Sensibilisatoren für DSSC – konjugierte  $\pi$ -Systeme bestehend aus Donor (Do) und Acceptor (Acc), die häufig zusätzlich verbrückt sind ( $\pi$ ). Der Acceptor trägt dabei in der Regel eine Linkerfunktionalität (hier eine Carboxylgruppe), die die Anbindung an die Titandioxid-Oberfläche ermöglicht.<sup>[219]</sup>

Außerdem begünstigt dieses Donor-Acceptor-Design und eine Ligation an die Titandioxid-Oberfläche nahe des Acceptors sowohl die Elektroneninjektion durch den PET ins Leitungsband des Titandioxids als auch die Regeneration durch den Elektrolyten. Bei den Charge-Transfer-Übergängen wird Elektronendichte zum Acceptor hin transferiert, was den PET begünstigt. Nach dem PET ist das resultierende Elektronenloch hingegen eher auf dem Donor nahe dem Elektrolyten lokalisiert, was die Reduktion des Sensibilisators begünstigt und gleichzeitig Rekombinationsprozesse unterdrückt.<sup>[219]</sup> Die elektronischen Eigenschaften von Donor-Acceptor-Konjugaten mit ausgedehnten  $\pi$ -Systemen sind zwar einerseits vorteilhaft für die Solarzellperformance, aber andererseits neigen solche vornehmlich planaren Sensibilisatoren zur Aggregation, wodurch zum PET konkurrierende Desaktivierungsprozesse vermehrt auftreten und letztlich die Solarzellperformance teilweise drastisch sinkt. Aus diesem Grund haben sich weitere Strukturelemente beim Design von DSSC-Sensibilisatoren etabliert. Die Einführung von sterisch anspruchsvollen Seitengruppen wie langkettigen Alkylsubstituenten dient häufig der Unterdrückung der Aggregation, wobei gleichzeitig die elektronischen Eigenschaften des  $\pi$ -Systems nahezu unverändert bleiben. Des Weiteren wurden insbesondere mit Sensibilisatoren mit Triphenylaminen als Donorkomponente hocheffiziente DSSC realisiert. Durch die propellerartige Struktur der Triphenylamine wird eine derartig sterisch anspruchsvolle räumliche Anordnung des Sensibilisators erzeugt, der ebenfalls eine Verminderung der Aggregation zugesprochen wird.<sup>[221-223]</sup>

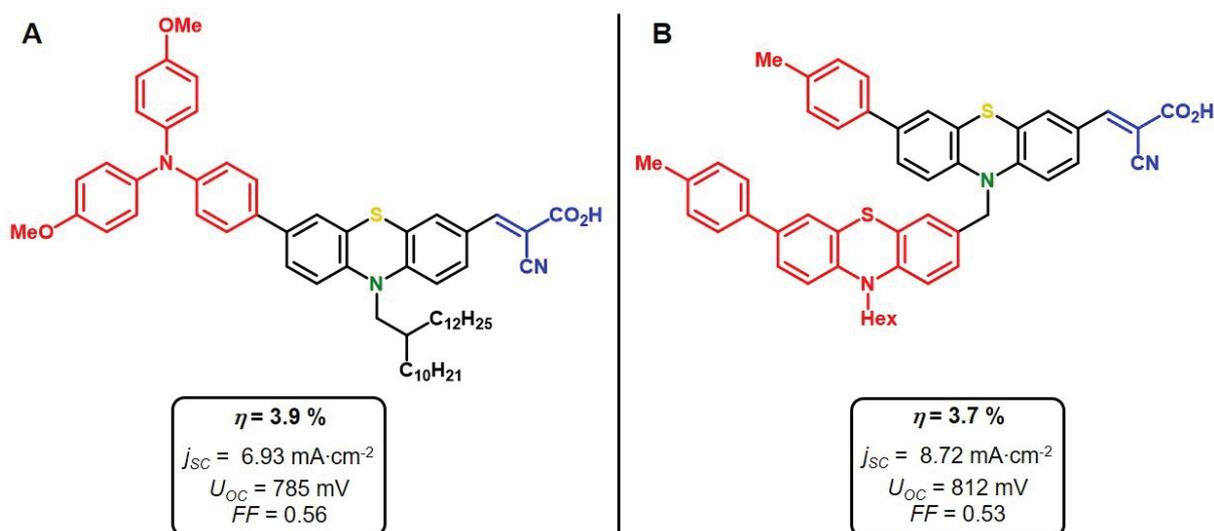
Neben Triphenylaminen wurden mit Aminocoumarinen, Indolinen sowie Carbazolen als Donorkomponente vielversprechende Ergebnisse erzielt. Als zwischen Donor und Acceptor verbrückende Komponente werden häufig Thiophene, Polyene und Benzothiadiazole eingesetzt, wobei mit Thiophenen, Oligothiophenen oder auch Dithienothiophenen und deren Derivaten häufig die besten Resultate erzielt wurden. Als Acceptoren haben sich vor allem Cyanacrylsäure und Rhodanine durchgesetzt.<sup>[219]</sup> Rhodanine werden häufig als Rhodanin-3-essigsäure implementiert, da diese eine zur Ligation gut geeignete Carboxylgruppe enthalten. Weil die Ligationseffektivität aber nicht mit dem  $\pi$ -System konjugiert ist, wurden mit Rhodaninen häufig geringere PCEs erreicht als mit Cyanacrylsäuren, bei denen eine solche Konjugation möglich ist. Obwohl mit Rhodaminen zwar oftmals günstige Absorptionseigenschaften induziert werden, ist die mangelnde elektronische Kopplung mit der Photoanode oft limitierend.<sup>[45]</sup> Intensive Studien anhand von vielen Sensibilisatoren führten zu diesem allgemeinen Designkonzept. Am Beispiel eines Sensibilisators (Abbildung 86), auf Basis dessen vergleichsweise hocheffiziente DSSC mit metallfreiem Sensibilisator konstruiert wurden, kann dieses Designkonzept zusammengefasst werden. Das grundlegende  $\pi$ -System, das verbrückte Donor-Acceptor-Konjugat, wurde aus mehreren Strukturelementen aufgebaut, die die PCE positiv beeinflussen. Neben dem für den PET vorteilhaften Cyanacrylsäure-Acceptor sorgt ein Bithiophen-Spacer für eine Intensivierung und Rotverschiebung der

Absorption. Die Donorkomponente ist ein Difluorenylamin, das Rekombinationsprozesse vermutlich noch stärker unterdrückt als Triphenylamine. Darüber hinaus wirken sich die Hexylsubstituenten an Donor und Spacer analog aus.<sup>[217]</sup>



**Abbildung 86.** Beispiel für einen typischen metallfreien DSSC-Sensibilisator, dessen Struktur in einigen Punkten den entwickelten Designkonzepten folgt und mit dem eine hohe PCE erzielt wurde.<sup>[217]</sup>

Auch das Phenothiazin wurde in DSSC-Sensibilisatoren als Donor bzw.  $\pi$ -verbrückendes Element implementiert. Systematische Studien von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen führten sowohl zu Sensibilisatoren, die ebenfalls dem oben diskutierten Strukturdesign entsprechen (Abbildung 87A),<sup>[138]</sup> als auch zu neuartigen nichtkonjugierten Diphenothiazinen (Abbildung 87B).<sup>[224]</sup>

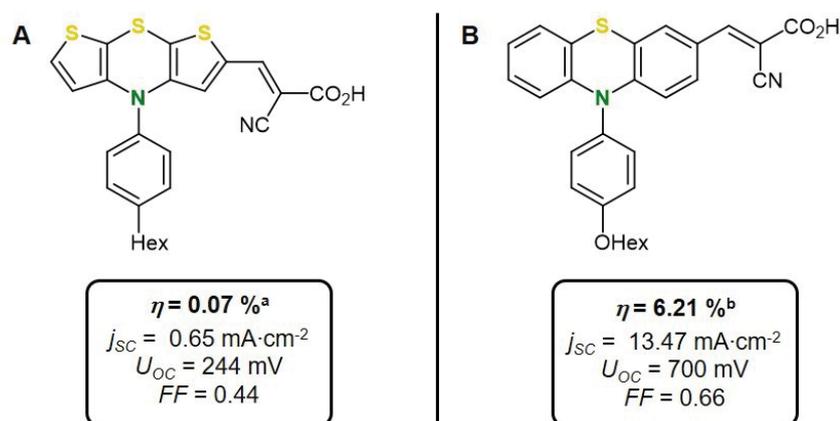


**Abbildung 87.** Phenothiazin-DSSC-Sensibilisatoren (PCE(N3) = 4.2 % unter gleichen Messbedingungen).<sup>[138,224]</sup>

Bei den Diphenothiazinen kam dem zweiten, nichtkonjugierten Phenothiazin eine besondere Rolle zu. Dieses sollte eine schnelle intramolekulare Reduktion des anderen Acceptor-substituierten Phenothiazins garantieren, um Rekombinationsprozesse zu unterdrücken. Die vergleichsweise hohen PCEs der Phenothiazin-DSSC-Sensibilisatoren (bis zu 93 % einer unter gleichen Bedingungen gemessenen **N3**-DSSC), motivieren dazu, auch die kongeneren Dithieno[1,4]thiazine als DSSC-Sensibilisatoren zu untersuchen. Zudem sind die Dithieno[1,4]thiazine den Phenothiazinen in Bezug auf eine panchromatische und bathochrome Absorption überlegen (siehe Kapitel 3.2.7.3), was eine Verbesserung der Solarzellperformane zur Folge haben könnte.

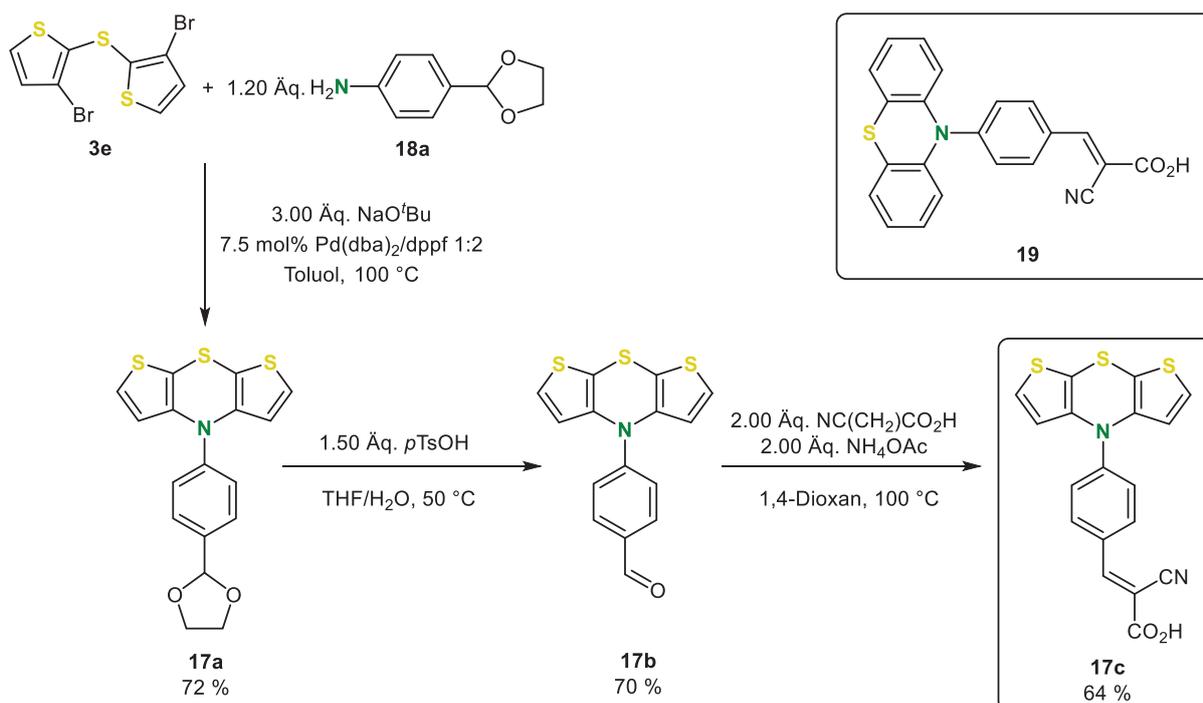
### 3.3.2 Synthese von Dithieno[1,4]thiazin-DSSC-Sensibilisatoren

Zunächst sollte untersucht werden, inwieweit sich die Positionierung des Acceptors auf die PCE auswirkt. In vorangegangenen Studien konnte gezeigt werden, dass 2-Acceptor-substituierte *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine prinzipiell als DSSC-Sensibilisatoren einsetzbar sind. Allerdings war die PCE von DSSC auf Basis dieser sehr gering im Vergleich zu ähnlichen Phenothiazin-Sensibilisatoren<sup>[225]</sup> (Abbildung 88). Außerdem führte eine Donor-Substitution in der gegenüberliegenden 6-Position zu keiner Verbesserung der Solarzell-Performance.<sup>[113]</sup>



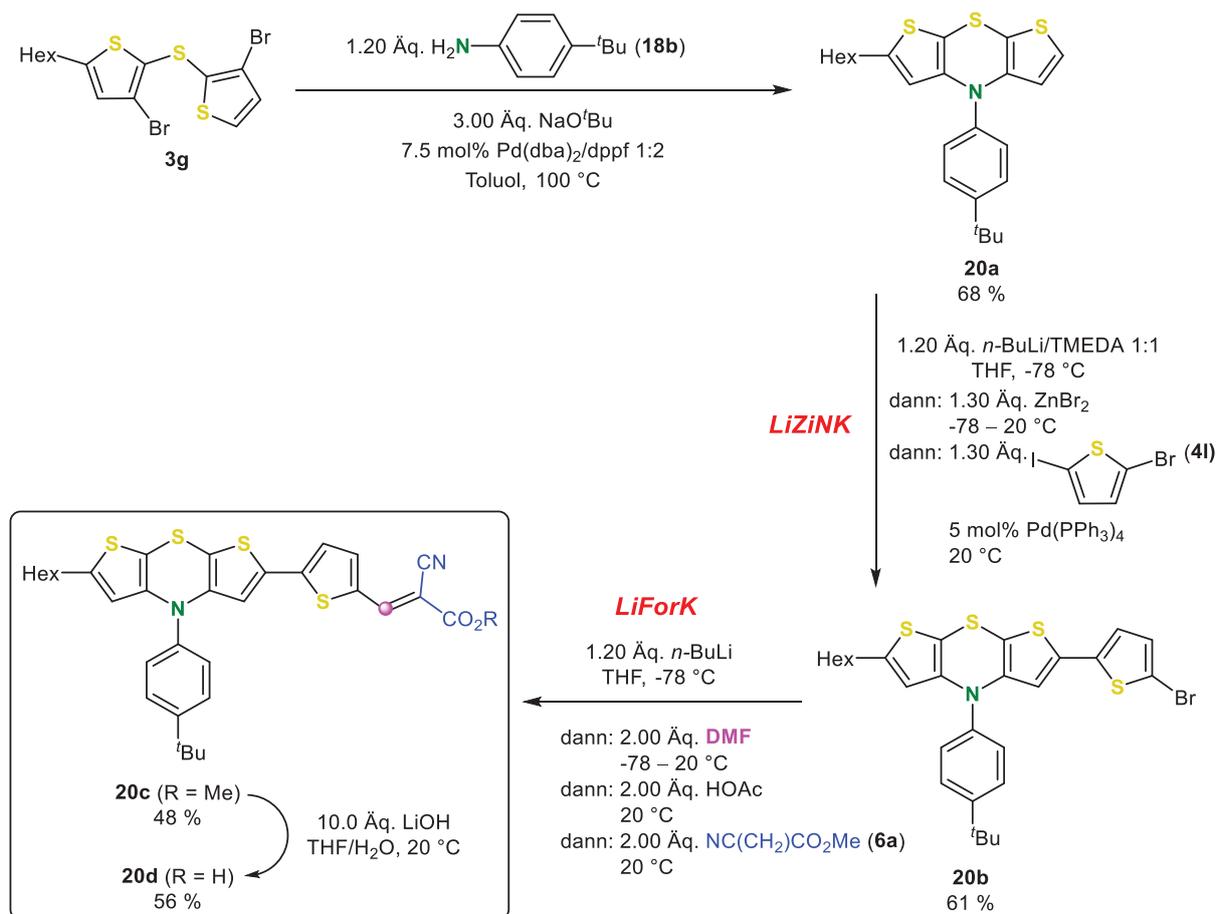
**Abbildung 88.** (A) Erster Dithieno[1,4]thiazin-basierter DSSC-Sensibilisator; a) 2 % der PCE von **N3** unter gleichen Messbedingungen.<sup>[113]</sup> (B) Strukturähnlicher Phenothiazin-DSSC-Sensibilisator; b) 87 % der PCE von **N719** unter gleichen Messbedingungen.<sup>[225]</sup>

Wegen der oft unvorhersehbaren Abhängigkeit der Solarzellperformance von teilweise nur kleinen Strukturänderungen<sup>[137]</sup> ist der Vergleich von verschiedenen Solarzell-Devices generell schwierig. Allerdings erlaubt die Referenzierung der beiden Sensibilisatoren gegen die Standard-Grätzelfarbstoffe **N3** bzw. **N719** den Schluss, dass die *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine sich in dieser Form wahrscheinlich nicht für die Konstruktion von effizienten DSSC eignen, weil mit dem Phenothiazin die in Relation bei weitem höhere PCE erzielt wird. Daher wurde für weitergehenden Studien der Acceptor in die *N*-Position verschoben. Die Synthese des dabei einfachsten Derivats **17c** erfolgte via Knoevenagel-Kondensation und Buchwald-Hartwig-Aminierung in überwiegend guter Ausbeute. Für die Synthese von **17b** mit der Methode nach Dostert<sup>[47]</sup> musste die Aldehydfunktionalität als Acetal geschützt eingeführt und in einem weiteren Schritt entschützt werden (Schema 62). Außerdem wurde der analoge, literaturbekannte Phenothiazin-Sensibilisator **19** gemäß der Literatur synthetisiert (via Buchwald-Hartwig-Aminierung und Knoevenagel-Kondensation),<sup>[226-227]</sup> um die Sensibilisatoren unter möglichst identischen Bedingungen vergleichen zu können.



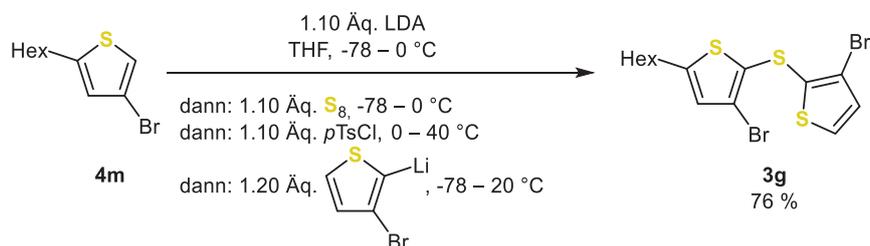
**Schema 62.** Synthese des *syn-syn* *N*-Acceptoraryl-Dithieno[1,4]thiazins **17c** sowie Struktur des analogen, literaturbekanntem<sup>[226]</sup> Phenothiazins **19**.

Darüber hinaus wurde für die Untersuchung des Effekts der Einführung eines Thiophen-Spacers zwischen Dithieno[1,4]thiazin und Acceptor Verbindung **20d** synthetisiert (Schema 63). Dafür wurde der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin-Donor **20a** konzipiert, der sowohl Vorteile aus präparativer Sicht als auch eine mögliche Optimierung der Solarzellperformance versprach. Zum einen lässt die 2-Substitution nur eine selektive Monolithierung zu, wodurch die Bildung von bifunktionalisierten Nebenprodukten unterdrückt und so die Ausbeute erhöht sowie gleichzeitig die Produktisolierung erleichtert werden sollte. Zum anderen könnten die Alkylsubstituenten Rekombinationsprozesse verlangsamen und somit möglicherweise die Leerlaufspannung steigern (siehe Kapitel 3.3.1). Ausgehend von **20a**, synthetisiert via Buchwald-Hartwig-Aminierung, wurde der Sensibilisator **20d** in drei Schritten mit moderater bis guter Ausbeute synthetisiert. Dabei kamen mit der *LiZiNK*- und der *LiForK*-Sequenz (siehe Kapitel 3.2.4) zeitsparende Ein-Topf-Verfahren zum Einsatz. Diese konnten problemlos in die Synthese von **20d** implementiert werden. Durch eine finale Verseifung wurde die Carboxylsäuregruppe freigesetzt, die die Anbindung an die Titandioxid-Oberfläche vermitteln soll.



**Schema 63.** Synthese des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin-Sensibilisators **20d** (C<sub>1</sub>-Baustein = ◊).

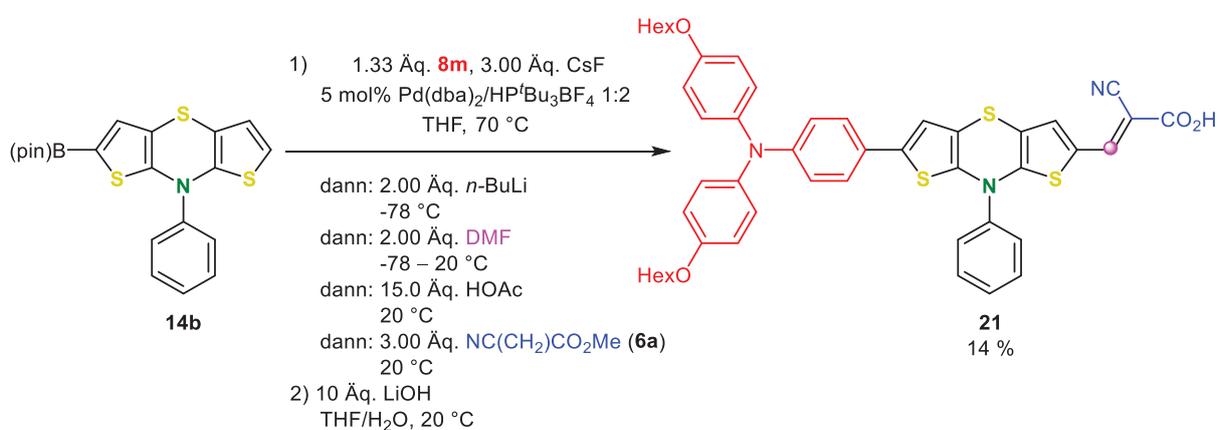
Für die Synthese des hexylierten Dithienylsulfids **3g** wurde die zuvor entwickelte Ein-Topf-Sequenz eingesetzt (siehe Kapitel 3.1.3). Dadurch wurde die selektive Knüpfung der Sulfidbrücke ausgehend von elementarem Schwefel mit einer sehr guten Ausbeute von 76 % ermöglicht (Schema 64).



**Schema 64.** Ein-Topf-Synthese des hexylierten Dithienylsulfids **3g**.

Da mit den *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazinen eine noch weiter bathochrom verschobene und eher panchromatische Absorption als mit den *syn-syn* Isomeren erreicht werden kann (siehe Kapitel 3.2.7), sollten auch diese als Sensibilisatoren für den Einsatz in der DSSC untersucht werden.

Für eine erste Einschätzung der Eignung der *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine als Donor-komponente für DSSC-Sensibilisatoren wurde der Chromophor **21** (Schema 65) inspiriert von dem vielversprechenden Phenothiazin-Sensibilisator nach Meyer (siehe Abbildung 87A) synthetisiert. Die für die Studien zur Funktionalisierung synthetisierte Verbindung **15** musste dafür nur leicht durch den Austausch des Malononitril-Acceptors durch einen Cyanoacrylsäure-Acceptor modifiziert werden. Die *SLiForK*-Sequenz (siehe Kapitel 3.2.4) konnte wie bei **15** auch zur Synthese von **21** angewendet werden. Allerdings wurde die Verseifung des dabei isolierten Methylesters sofort angeschlossen, was die Präparation deutlich vereinfachte und beschleunigte, da für die Untersuchung der Eigenschaften eine schnelle und effiziente Synthese im Vordergrund stand. Somit lag die theoretische Ausbeute pro Reaktionsschritt für den gesamten, zweistufigen Prozess bei etwa 66 % (14 % isolierte Gesamtausbeute).

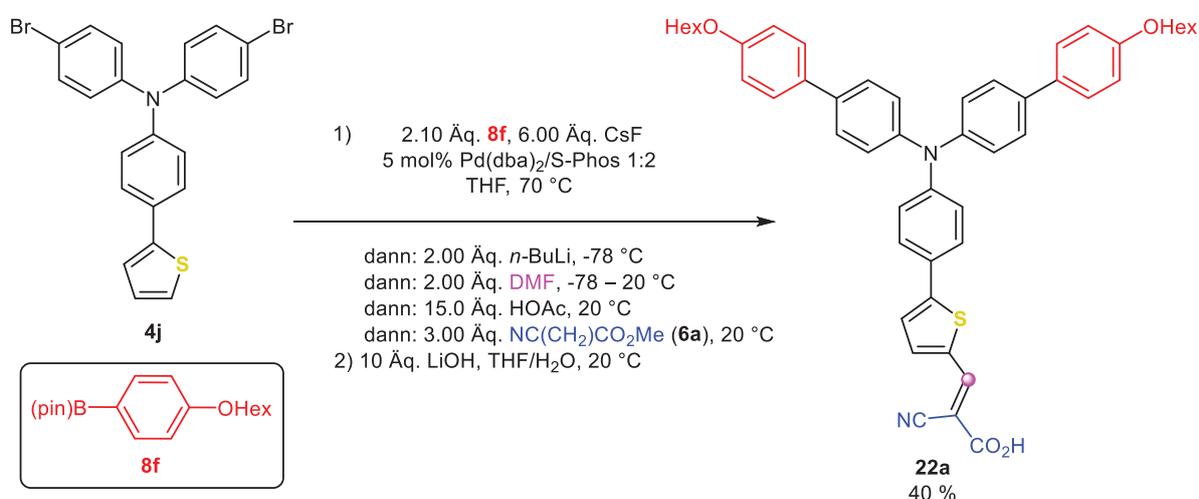


**Schema 65.** Synthese des *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazin-Chromophors **21** durch die Kombination aus *SLiForK* und Verseifung. Die Verseifung ist nicht Teil der Ein-Topf-Sequenz (C<sub>1</sub>-Baustein = ◐).

### 3.3.3 Synthese von Triphenylamin-basierten DSSC-Sensibilisatoren

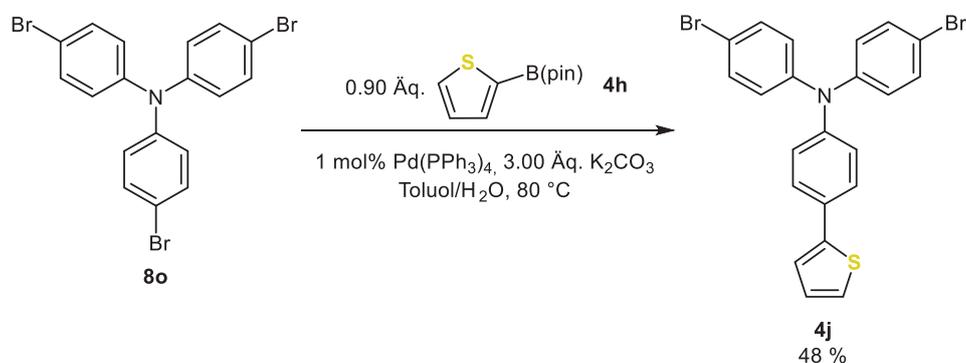
Neben den Dithieno[1,4]thiazin-Sensibilisatoren **17c**, **20d** und **21**, anhand derer ein erster Überblick über den Einsatz von Dithieno[1,4]thiazinen in der DSSC gewonnen werden sollte, eigneten sich die entwickelten Ein-Topf-Sequenzen (*SLiForK* und *SLiBS*, siehe Kapitel 3.2.3) hervorragend für die Synthese von Triphenylamin-basierten DSSC-Sensibilisatoren. Diese sind vor dem Hintergrund der bereits in der Literatur bekannten Beispiele,<sup>[217]</sup> auf Basis derer sehr effiziente DSSC konstruiert wurden, besonders interessant.

Mit der *S<sup>2</sup>LiForK*-Sequenz und einer anschließenden Verseifung wurden die vier Triphenylamin-basierten DSSC-Sensibilisatoren **22a** – **22d** und das analoge Phenothiazin-Derivat **22e** mit überwiegend guter Ausbeute synthetisiert (Schema 66, Abbildung 90).



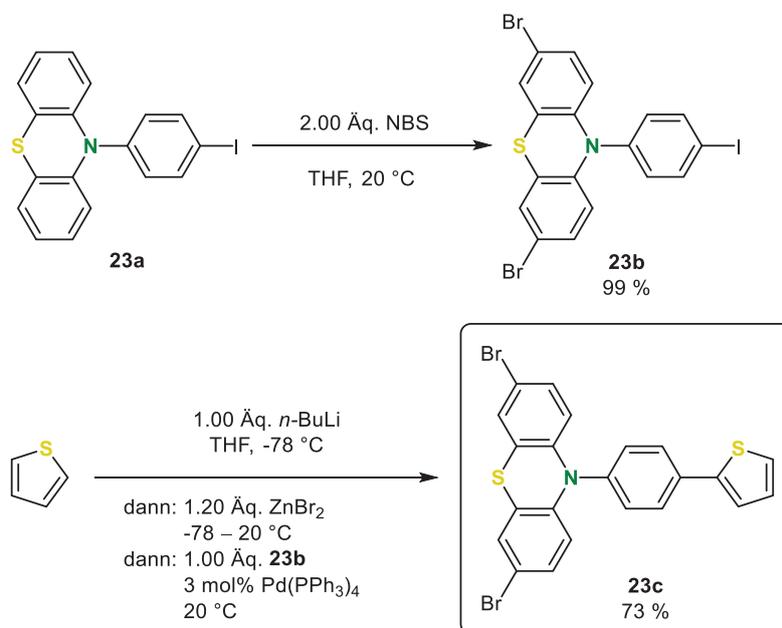
**Schema 66.** Effiziente Synthese der Triphenylamin-basierten DSSC-Sensibilisatoren **22** nach dem Baukasten-Prinzip am Beispiel von **22a** – Kombination der konsekutiven Pseudo-Fünfkomponenten-*S<sup>2</sup>LiForK* mit einer anschließenden Verseifung (C<sub>1</sub>-Baustein = ◊).

Dazu wurden der Triphenylamin-Synthesebaustein **4j** und der analoge Phenothiazin-Synthesebaustein **23c** verwendet. Mittels einer Suzuki-Kupplung wurde **4j** ausgehend von einfachen Startmaterialien mit einer moderaten Ausbeute von 48 % synthetisiert (Schema 67).



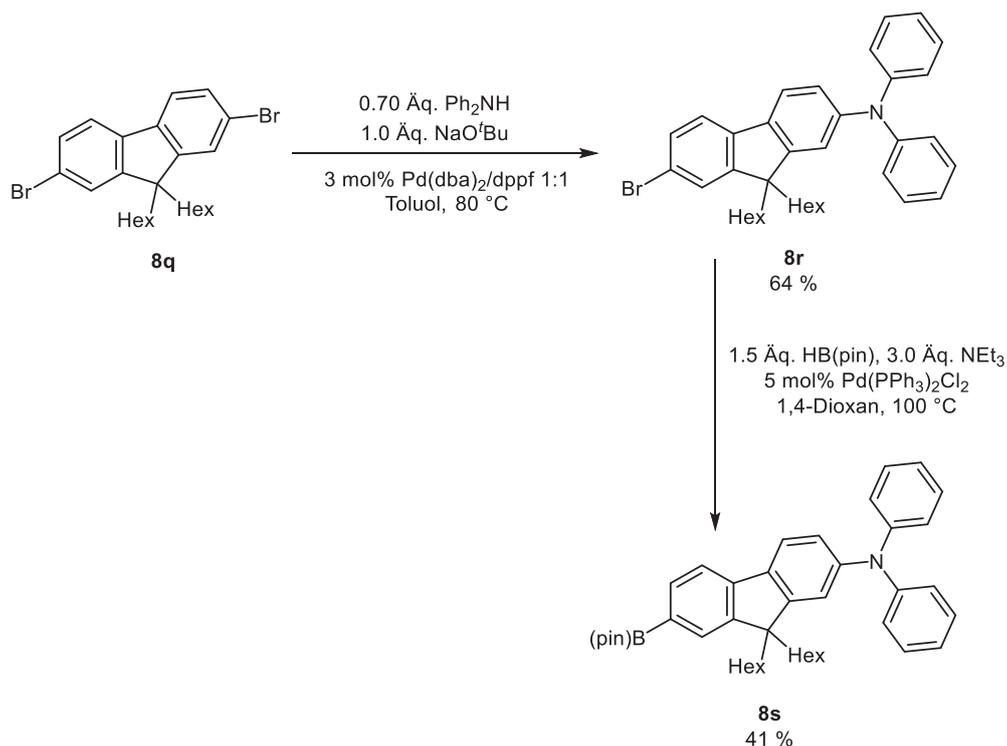
**Schema 67.** Synthese des Triphenylamin-Synthesebausteins **4j**.

Das Phenothiazin **23c** wurde hingegen mit einer Negishi-Kupplung ausgehend vom iodierten und bromierten Phenothiazin **23b** mit einer guten Ausbeute von 73 % synthetisiert. Das für die Synthese von funktionalisierten Phenothiazinen potentiell wertvolle Startmaterial **23b** wurde durch die Bromierung vom literaturbekannten 10-(4-Iodphenyl)-10*H*-phenothiazin (**23a**)<sup>[228]</sup> mit NBS mit einer exzellenten Ausbeute von 99 % synthetisiert (Schema 68).



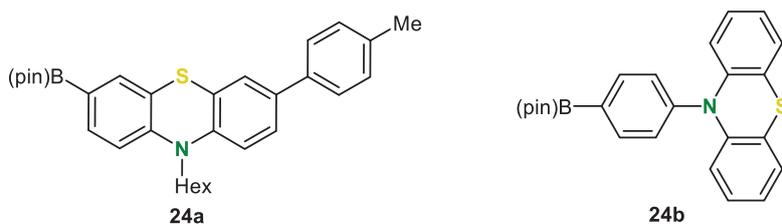
**Schema 68.** Synthese des Phenothiazin-Synthesebausteins **23c**.

Für die Suzuki-Kupplung, den ersten Reaktionsschritt der *SLiForK* und der *SLiBS*, wurden weiterhin geeignete Boronsäureester **8** als Kupplungskomponenten benötigt. Die Wahl fiel dabei in Hinblick auf Chromophor-Strukturen, mit denen potentiell hohe PCEs erreichbar sein könnten, auf die Boronsäureester **8** und **24**. Dem Chromophordesign wurden die in der Literatur diskutierten Designkonzepte (siehe Kapitel 3.3.2) zugrunde gelegt. Generell sollten einerseits der sterische Anspruch und andererseits die Donorstärke des Triphenylamin-Donors weiter gesteigert werden. Durch den räumlichen Bau sollten Rekombinationsprozesse verlangsamt und gleichzeitig durch die erhöhte Donorstärke die elektronischen Eigenschaften optimiert werden. Die erhöhte Donorstärke könnte zum Beispiel den PET durch einen stärkeren Charge-Transfer-Charakter begünstigen. Ein Hexyloxyphenyl-Substituent wurde via **8f** (literaturbekannte Verbindung<sup>[229]</sup>) eingeführt. Ein sterisch deutlich anspruchsvolleres dihexyliertes Diphenylaminofluoren **8k** wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Methode zur Buchwald-Hartwig-Aminierung von Fluorenen<sup>[230]</sup> und eine anschließende Masuda-Borylierung synthetisiert (Schema 69).



**Schema 69.** Synthese des Diphenylaminofluorens **8s**.

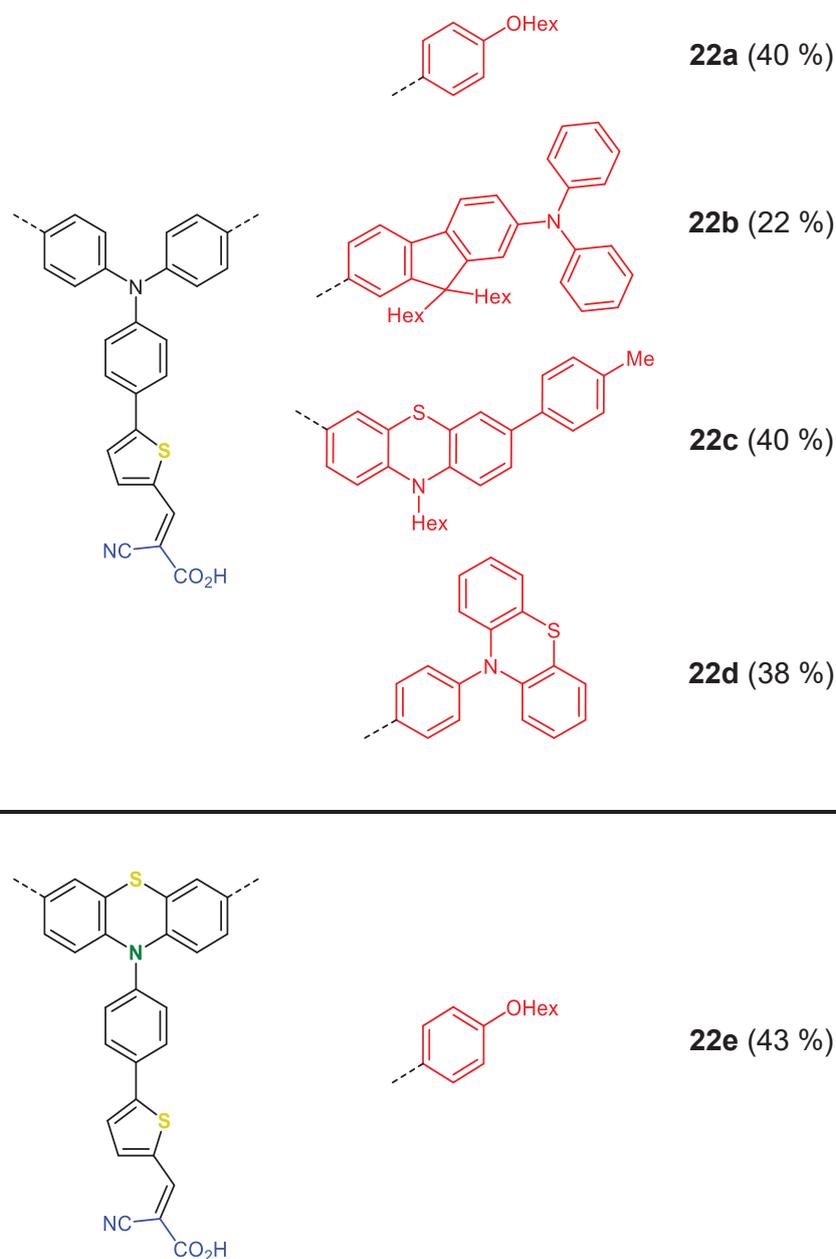
Außerdem wurden das Phenothiazin **24a**, das in vorangehenden Studien zu Phenothiazin-basierten DSSC-Sensibilisatoren bereits von Meyer synthetisiert worden war,<sup>[138]</sup> und **24b**, das nach der Literatur synthetisiert wurde,<sup>[138,231]</sup> als Kupplungskomponenten eingesetzt (Abbildung 89).



**Abbildung 89.** Strukturen der Phenothiazin-Kupplungskomponenten **24a** und **24b**.

Die Strukturen und Ausbeuten der fünf mit der *SLiForK* synthetisierten Chromophore **22** sind in Abbildung 90 aufgeführt. Die Ausbeuten von 22 – 43 % sind in Anbetracht der theoretischen mittleren Ausbeute pro Reaktionsschritt für den gesamten, zweistufigen Prozess (74 – 84 % bei fünf Reaktionsschritten, davon vier im Ein-Topf) als hoch zu bewerten. Zudem liegen die meisten Ausbeuten im Bereich von 40 %, was für die Verlässlichkeit der Methode spricht. Nur im Falle des Fluorens **22b** weicht die Gesamtausbeute deutlich ab und liegt nur bei etwa der Hälfte. Diese scheinbar große Diskrepanz ist der großen Anzahl von Reaktionsschritten

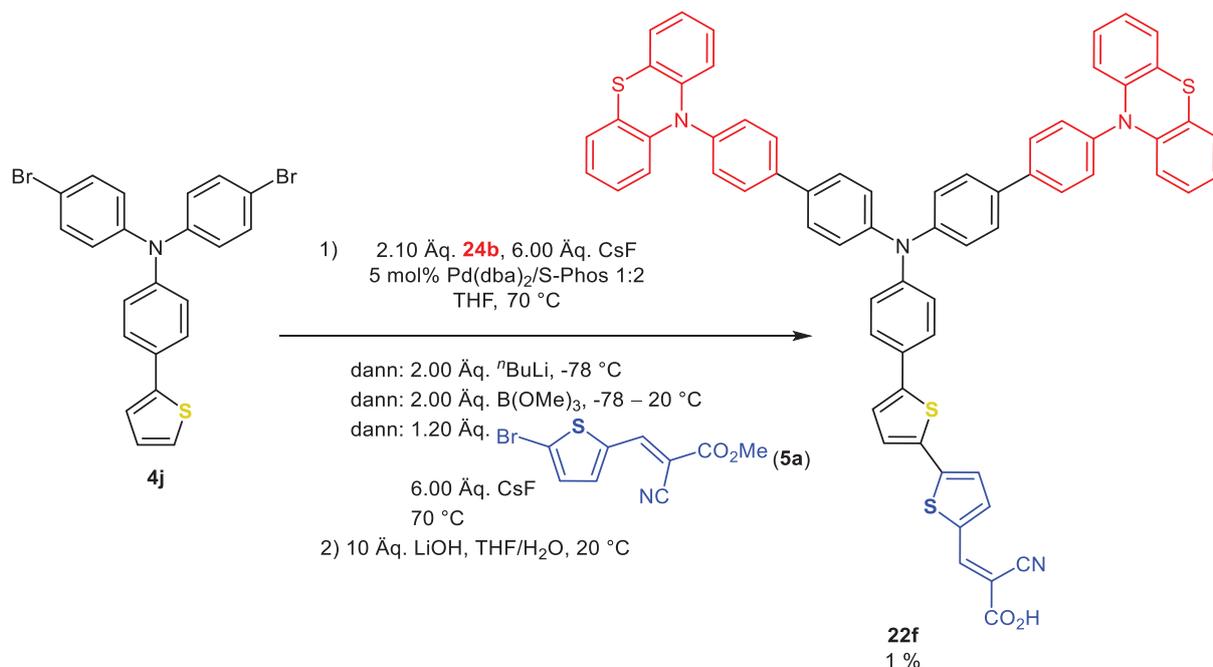
geschuldet, was die theoretische mittlere Ausbeute pro Reaktionsschritt verdeutlicht. Diese lag bei **22b** noch bei 74 %. Diese eher geringe Abweichung führt in der Summe zu einer stark verringerten Gesamtausbeute.



**Abbildung 90.** Via *SLiForK* synthetisierte DSSC-Sensibilisatoren **22**. Zur Vereinfachung ist nur jeweils einer der beiden implementierten Codonoren (rot) dargestellt.

Neben der Variation des Donor-Substituenten wurde auch der  $\pi$ -Spacer variiert. Dazu wurde statt der *SLiForK*- die *SLiBS*-Sequenz eingesetzt, denn die *SLiBS*-Sequenz ergänzt dahingehend das Produktspektrum der *SLiForK*-Sequenz (siehe auch Kapitel 3.2.3, Schema 49). In der zweiten Suzuki-Kupplung wurde dabei das Acceptor-substituierte Thiophen **5a** eingeführt. Dieses wurde wiederum mit der *LiForK*-Sequenz synthetisiert (siehe auch Kapitel 3.2.3), was den komplementären Charakter der entwickelten Ein-Topf-Sequenzen hervorhebt.

Die Gesamtausbeute der *SLiBS* und der Verseifung des potentiellen DSSC-Sensibilisators **22f** lag zwar nur bei 1 % (Schema 70), da aber die Untersuchung der Eigenschaften im Vordergrund stand, war dies zunächst von untergeordneter Bedeutung. Wie anhand von **22f** demonstriert wurde, sollte sich die *SLiBS* als Ergänzung der *SLiForK* für eine schnelle Generierung von Strukturdiversität eignen und damit die effiziente Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen unterstützen können.



**Schema 70.** Synthese des DSSC-Sensibilisators **22f** via *SLiBS* mit anschließender Verseifung – ein schneller Zugang zu erweiterten  $\pi$ -Systemen für die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Die niedrige Ausbeute scheint zudem im Falle von **22f** substratspezifisch zu sein, denn mit der *SLiBS* wurden an einfachen Systemen überwiegend gute Ausbeuten erzielt (siehe Kapitel 3.2.3, Tabelle 15). Dünnschichtchromatographisch wurde ein vollständiger Umsatz bei der ersten Suzuki-Kupplung, der Funktionalisierung des Triphenylamins, beobachtet und das zugehörige Zwischenprodukt der Sequenz mit einer Ausbeute von 45 % als Nebenprodukt isoliert. Offensichtlich hatten eine unvollständige *in situ* Lithiierung oder Formylierung dazu geführt. Ein Kontrollexperiment mit diesem Nebenprodukt, bei dem der fehlende Teil der Sequenz (Lithiierung, Formylierung und Knoevenagel-Kondensation) vollzogen wurde, führte zur Bildung von **22f** mit einer Ausbeute von 88 %. Dies spricht dafür, dass die *in situ* Lithiierung wahrscheinlich limitierend für die Ausbeute ist. Bei der Synthese von weiteren DSSC-Chromophoren via *SLiBS* könnte dies ein Ansatzpunkt für Optimierungen sein.

### 3.3.4 Strukturaufklärung der DSSC-Sensibilisatoren

Die Strukturaufklärung der DSSC-Sensibilisatoren **17c**, **20c**, **21** und **22a – 22f** erfolgte unter anderem mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die Summenformeln wurden jeweils durch die Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse oder hochaufgelöste Massenspektrometrie bestätigt.

Anhand von Verbindung **20c** wird exemplarisch die Struktur der beiden Dithieno[1,4]thiazin-Sensibilisatoren **20c** und **21** diskutiert, bei denen eine 2,6-Donor-Acceptor-Substitution vorliegt. Außerdem soll **20c** stellvertretend für die Sensibilisatoren **22** diskutiert werden, die sich jeweils nur in der Donorkomponente unterscheiden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20c** (Abbildung 91) liegen die Signale der Protonen der Hexylkette im Bereich von  $\delta$  0.82 – 2.64. Beginnend bei den Protonen der Methylgruppe wächst die chemische Verschiebung der Signale mit der Nähe zum Dithieno[1,4]thiazin an. Die Signale liegen wegen der vielen überlagerten Kopplungen entlang der aliphatischen Kette als Multiplett vor. Lediglich das Signal der Protonen 6 ( $\delta$  2.59, Integral 2) wird als Triplett durch die dominierende Kopplung mit den beiden Protonen in Position 5 ( $^3J_{\text{HH}} = 7.58$  Hz) aufgelöst. Jedoch ist die Kopplung zum Dithieno[1,4]thiazin-Proton 7 nicht aufgelöst, die aber andererseits beim Signal von Proton 7 ( $\delta$  5.90,  $^4J_{\text{HH}} = 0.90$  Hz, Integral 1) zu sehen ist, das zu einem Triplett aufgespalten ist.

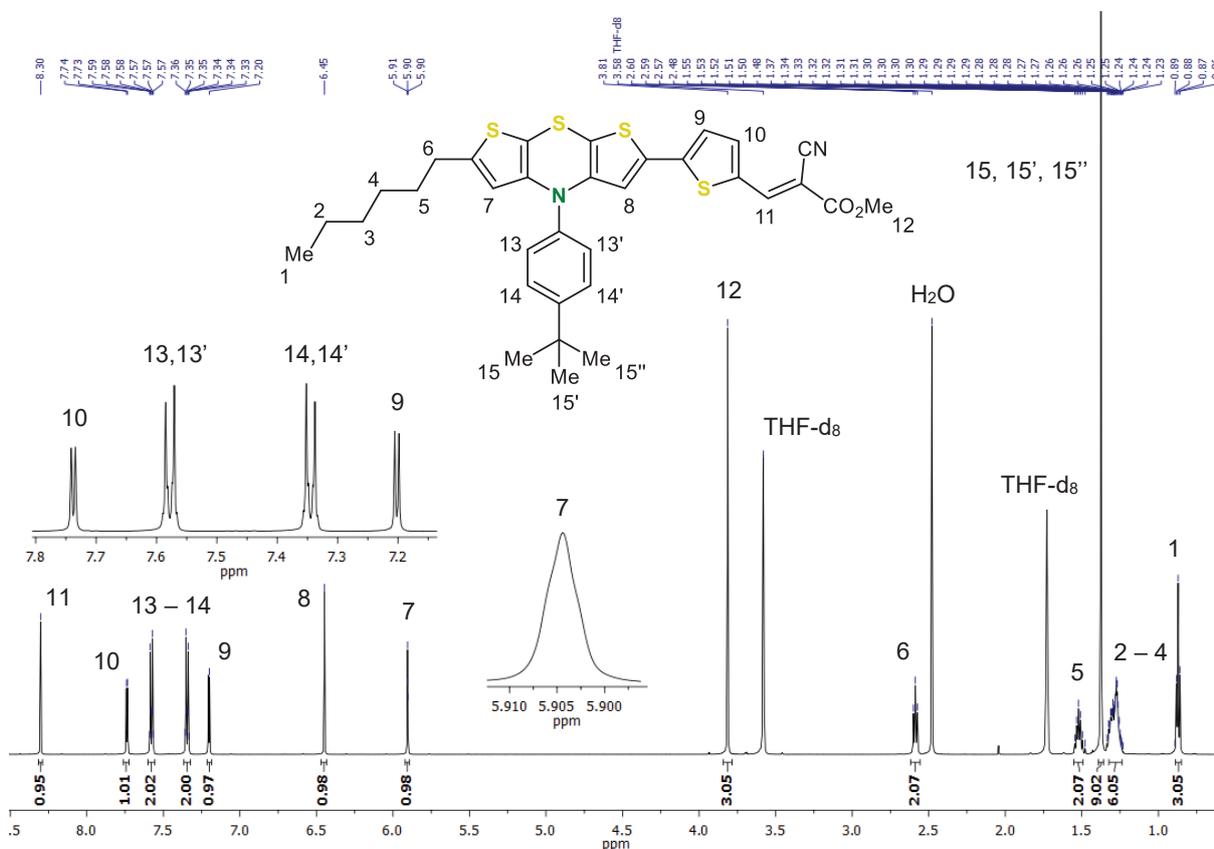


Abbildung 91.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{THF-d}_8$ , 300 MHz,  $T = 298$  K) und Lokantensatz von **20c**.

Die Signale der Methylprotonen 12 ( $\delta$  3.81, Integral 3) und 15 ( $\delta$  1.37, Integral 9) liegen als Singulett vor und können neben der durch den Ester verursachten Tieffeldverschiebung anhand des Integrals zugeordnet werden. Das Signal des Protons 8 liegt bei der Dithieno[1,4]thiazin-typischen Verschiebung von  $\delta$  6.45 (Integral 1), ist aber wegen des stärkeren Einflusses des entschirmenden Acceptor-Substituenten im Vergleich zum Signal von Proton 7 zu tieferem Feld verschoben. Analog dazu lassen sich die Thiophen-Protonen 9 ( $\delta$  7.28, Integral 1) und 10 ( $\delta$  7.74, Integral 1), die anhand ihrer Kopplung zueinander ( $^3J_{HH} = 4.06$  Hz) zu Dubletts aufspalten, den jeweiligen Signalen zuordnen. Außerdem erlaubt die Kopplung der Protonen 10 und 11 ( $^4J_{HH} = 0.63$  Hz) diese Zuordnung. Das Signal von Proton 11 ( $\delta$  8.30, Integral 1) kann darüber hinaus anhand der starken, vom Acceptor induzierten Tieffeldverschiebung zugeordnet werden. Für die Signale der Phenyl-Protonen 13 ( $\delta$  7.54 – 7.61, Integral 2) und 14 ( $\delta$  7.31 – 7.38, Integral 2) liegen Multipletts vor. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **20c** (Abbildung 92) zeichnet sich ebenfalls der entschirmende Effekt des Acceptors ab. Während die Signale der aliphatischen Kohlenstoffkerne 1 – 6 ( $\delta$  14.6 – 32.6), 12 ( $\delta$  53.3), 15 ( $\delta$  31.9) und 29 ( $\delta$  35.6) anhand der Verschiebung und DEPT135-Spektren eindeutig zugeordnet werden können, wurden die übrigen Signale darüber hinaus anhand des Vergleichs mit den NMR-Spektren von strukturverwandten Verbindungen (**1**, **11** und **5b**, siehe Kapitel 3.1.4, 3.2.6 und 3.2.3.1) zugeordnet.

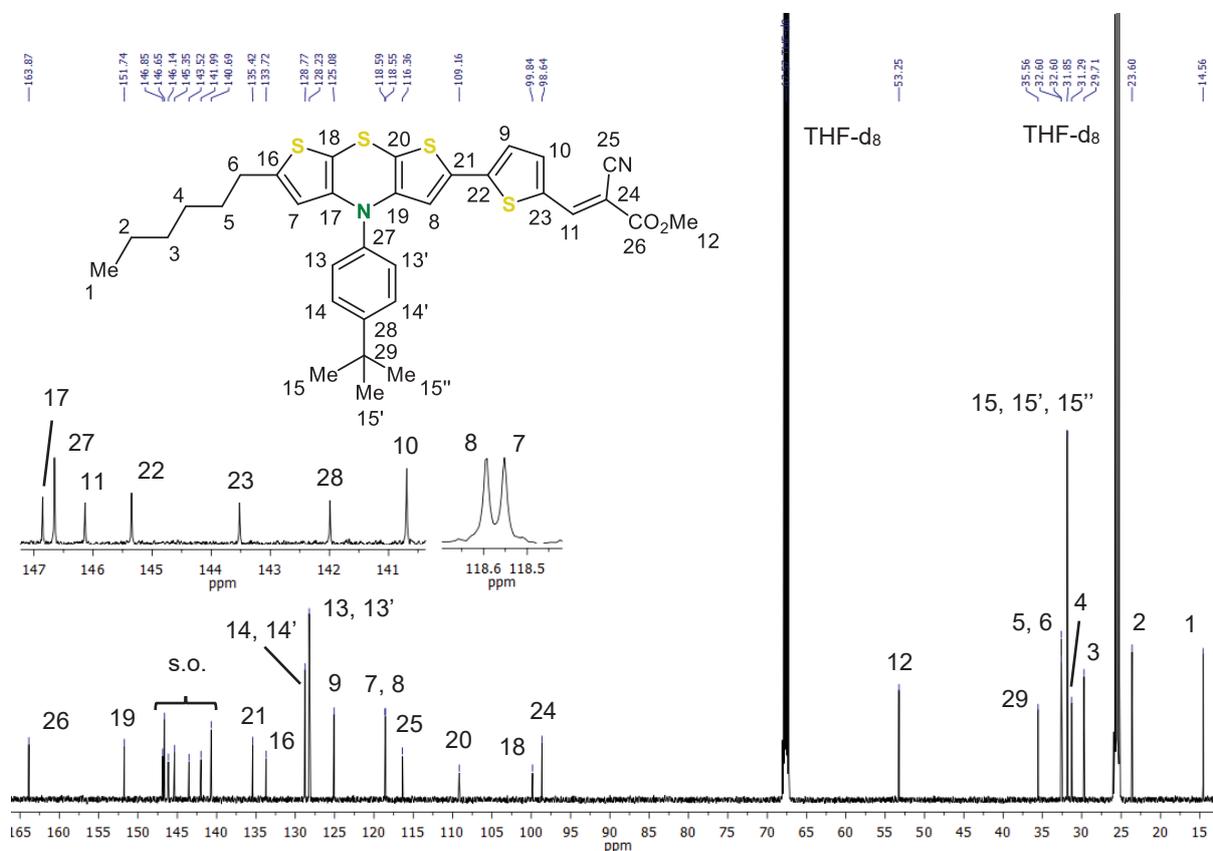
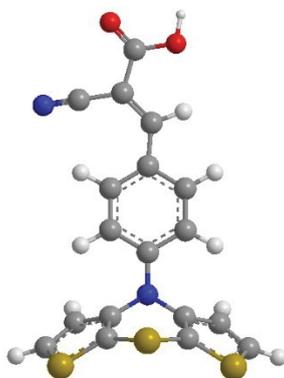


Abbildung 92.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (THF- $d_8$ , 75 MHz,  $T = 298$  K) und Lokantensatz von **20c**.

Wegen der hohen Ähnlichkeit der Struktur zu den bereits diskutierten Verbindungen sollen an dieser Stelle nur einige wichtige Punkte hervorgehoben werden. Wie bereits angedeutet induziert der Acceptor-Substituent einen starken Elektronendichtegradienten im konjugierten  $\pi$ -System. Dieser deutet seinerseits einen starken Charge-Transfer-Charakter der längstwelligsten Absorptionsbande an, was für einen effizienten PET vorteilhaft ist. Mit der Elektronendichte einhergehend sind die Signale der Kohlenstoffkerne des Dithieno[1,4]thiazins rechts und links der *S,N*-Achse teilweise deutlich verschieden. Zum Beispiel ist das Signal des Kohlenstoffkerns 20 stark zu tiefen Feld verschoben im Vergleich zu Kohlenstoffkern 18 ( $\Delta\delta = 9.4$ ).

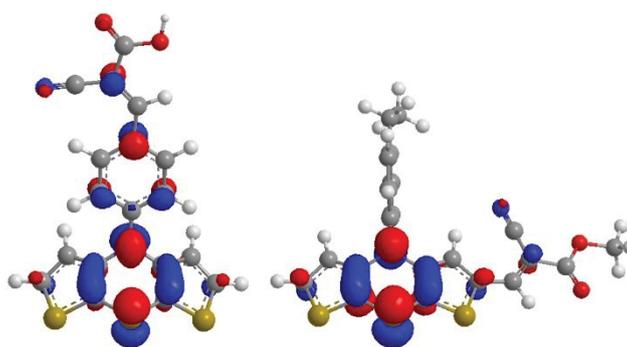
Bei Verbindung **17c** ist der Acceptor-Substituent nicht über die Thiophen- $\alpha$ -Positionen, sondern über den Thiazin-Stickstoff an das Dithieno[1,4]thiazin angebunden. Daher unterscheiden sich die Signale in den NMR-Spektren in erster Linie vom entsprechenden *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazin **1a** durch das Hinzukommen der Signale des Acceptors im aromatischen Bereich. Die chemische Verschiebung der Signale der Dithieno[1,4]thiazin-Protonen gibt Aufschluss über die Vorzugskonformation von **17c** und unterstützt die Vorhersage, die anhand von Geometrieoptimierungen (B3LYP/6-311G\*) getroffen wurde. Die Grundzustandsgeometrie von **17c** liegt laut der Berechnungen in der *extra*-Konformation vor (Abbildung 93).



**Abbildung 93.** Optimierte  $S_0$ -Geometrie von **17c** (B3LYP/6-311G\*).

Quantenchemische Berechnungen *N*-substituierter *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine, die in guter Übereinstimmung mit Röntgenstrukturdaten stehen, sagen allgemein eine bevorzugte *extra*-Konformation für -*M*-Substituenten voraus.<sup>[59]</sup> Bei einer Substitution der 2- und 6-Positionen liegt laut der Berechnungen, die in guter Übereinstimmung mit den photophysikalischen Daten sind (siehe Kapitel 3.2.7.3), jedoch stets eine *intra*-Vorzugskonformation vor. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Ausbildung des jeweils günstigeren *push-pull*-Systems, in dem der Orbitalüberlapp zwischen dem Thiazin-Stickstoff und dem Acceptor-substituierten  $\pi$ -System größer ist. In früheren Studien zu Dithieno[1,4]thiazinen als DSSC-Sensibilisatoren wurde

bereits ein Analogon von **17c** synthetisiert, das den Acceptor in der 2-Position trägt.<sup>[113]</sup> Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der NMR-Signale der Dithieno[1,4]thiazin-Protonen zeigte, dass diese Signale mit einem Acceptor in der *N*-Position ausnahmslos zu tieferem Feld verschoben sind als bei einer Acceptor-Substitution in der 2-Position. Die unterschiedliche Konformation erklärt diesen Befund, denn die Elektronendichteverteilung und damit auch die chemische Verschiebung scheint stark von der Konformation abzuhängen. Veranschaulicht werden kann dies näherungsweise anhand der Koeffizientendichteverteilung des HOMO. Im Falle der *extra*-Konformation ist diese im Gegensatz zur *intra*-Konformation auch auf dem *N*-Arylsubstituenten lokalisiert, was eine verringerte  $\pi$ -Elektronendichte in den Thiophen- $\alpha$ - und  $\beta$ -Positionen zur Folge hat (Abbildung 94).



**Abbildung 94.** Vergleich des HOMO (B3LYP/6-311G\*) von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen mit einem Thiazin-*N*-gebundenen Acceptor (**17c**, links) und mit der Acceptor-Substitution in der 2-Position<sup>[113]</sup> (rechts).

Die Vermutung, dass die chemische Verschiebung der Thiophen-Protonen der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine in der *extra*-Konformation zu tieferem Feld verschoben sind als in der *intra*-Konformation, konnte durch einen Vergleich mit weiteren NMR-Daten untermauert werden. Dabei wurden die von Dostert synthetisierten *syn-syn* *N*-Aryl-Dithieno[1,4]thiazine betrachtet.<sup>[47]</sup> Die mittlere chemische Verschiebung der Thiophen- $\alpha$ -Protonen liegt etwa bei  $\delta$  7.2, die der Thiophen- $\beta$ -Protonen etwa bei  $\delta$  6.1 für +M und +I-Substituenten (z.B. Methoxy oder Methyl), bei denen eine bevorzugte *intra*-Konformation zu erwarten ist. Die mittlere chemische Verschiebung der Thiophen- $\alpha$ -Protonen liegt hingegen etwa bei  $\delta$  7.6, die der Thiophen- $\beta$ -Protonen etwa bei  $\delta$  7.1 für -M-Substituenten (z.B. Nitro oder Cyano), bei denen eine bevorzugte *extra*-Konformation zu erwarten ist. Dies könnte in weniger eindeutigen Grenzfällen, beispielsweise bei starken -I Substituenten wie Trifluormethyl, zur Bestimmung der Vorzugskonformation in Lösung dienen. Für einen Trifluormethylsubstituent entsprechen die Verschiebungen eher einer *extra*- als einer *intra*-Konformation. Untersuchungen der Abhängigkeit der Konformation von Phenothiazinen von der *N*-Substitution kamen auch zu dem Ergebnis, dass bei einem Trifluormethylsubstituent die Schwelle zur bevorzugten *extra*-Konformation bereits überschritten ist.<sup>[107]</sup>

### 3.3.5 Elektronische Eigenschaften und DSSC-Charakteristik der Sensibilisatoren

Die elektronischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine **17c**, **20d** und **21** und der Chromophore **22** wurden mittels Cyclovoltammetrie sowie UV/vis- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert und in Hinblick auf den Einsatz in einer DSSC diskutiert. Darüber hinaus wurden mit diesen DSSC-Devices konstruiert und untersucht. Das präparative Vorgehen bei der Konstruktion der DSSC-Devices ist in Kapitel 6.1.1 detailliert aufgeführt.

#### 3.3.5.1 Dithieno[1,4]thiazin-basierte Sensibilisatoren **17c**, **20d** und **21**

Im Folgenden wird zunächst **17c** diskutiert. Für eine Evaluierung von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen in Hinblick auf die Solarzellperformance wurde ein Vergleich mit dem kongeneren, literaturbekannten Phenothiazin **19**<sup>[226]</sup> angestellt (siehe Kapitel 3.3.2, Schema 62).

Das Redoxpotential von **17c** ist etwa 300 mV kathodisch gegen das Redoxpotential von **19** verschoben (Tabelle 29). Dies entspricht der typischen Minderung des Redoxpotentials von *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazinen im Vergleich zu entsprechenden Phenothiazinen.<sup>[47]</sup> Die notwendige Bedingung für einen Dauerbetrieb der DSSC, eine reversible Oxidation, wird von **17c** erfüllt. Zwischen den UV/vis-Absorptionsspektren von **17c** und **19** gibt es wegen der ähnlichen Strukturen und damit auch wahrscheinlich ähnlichen Elektronenstrukturen große Übereinstimmungen. Die längstwellige Absorptionsbande dominiert jeweils das UV/vis-Absorptionsspektrum (Abbildung 96). Bei **17c** ist diese Bande jedoch um etwa 700 cm<sup>-1</sup> bathochrom gegenüber der Bande von **19** verschoben und weist einen etwa 36 % höheren Extinktionskoeffizient auf, ist also außerdem hyperchrom verschoben.

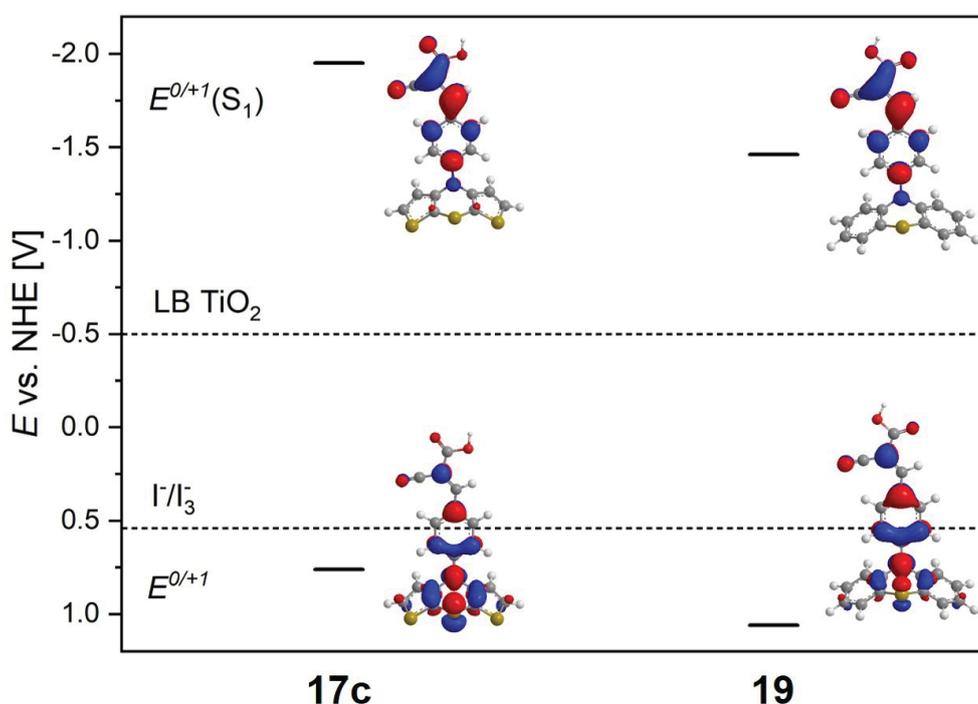
**Tabelle 29.** Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins **17c** und des analogen Phenothiazins **19**. Die Messdaten von **19** wurden der Literatur entnommen.<sup>[226]</sup>

	$\lambda_{\max, \text{abs}}^a$ [nm]	$\varepsilon(\lambda_{\max, \text{abs}})$ [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	$E_{0-0}^b$ [eV]	$E^{0/+1}$ vs. NHE <sup>c</sup> [V]	$E^{0/+1}(S_1)^g$ [V]	$E_{\text{HOMO}}^h$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^h$ [eV]
<b>17c</b>	420 308	31380 9140	2.71	0.761 <sup>d,e</sup>	-1.95	-5.844	-2.317
<b>19</b>	408	23080	2.80	1.06 <sup>f</sup>	-1.46	-5.956	-2.261

a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c = 10<sup>-5</sup> M, T = 298 K; b)  $E_{0-0}$  wurde aus den Absorptionsspektren via Tauc-Plot (Nullstelle der linearen Korrelation von  $(A \cdot h \cdot \nu)^2$  vs.  $h \cdot \nu$ ) abgeschätzt;<sup>[232]</sup> c) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>],  $\nu$  = 100 mV/s, Pt-Arbeits-elektrode, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode,  $E^{0/+1}$  vs. NHE = 200 mV +  $E^{0/+1}$  vs. Ag/AgCl; d) [Cp\*<sub>2</sub>Fe]/[Cp\*<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> als interner Standard; e)  $E^{+1/+2}$  vs. NHE = 1.46 V; f) [Cp<sub>2</sub>Fe]/[Cp<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> als interner Standard; g)  $E_{0^{0/+1}}(S_1) = E^{0/+1} - E_{0-0}$ ; h) PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die bathochrome Verschiebung ist in erster Linie nicht auf die Steigerung des *push-pull*-Charakters, sondern eher auf die Steigerung der Elektronendichte zurückzuführen, denn

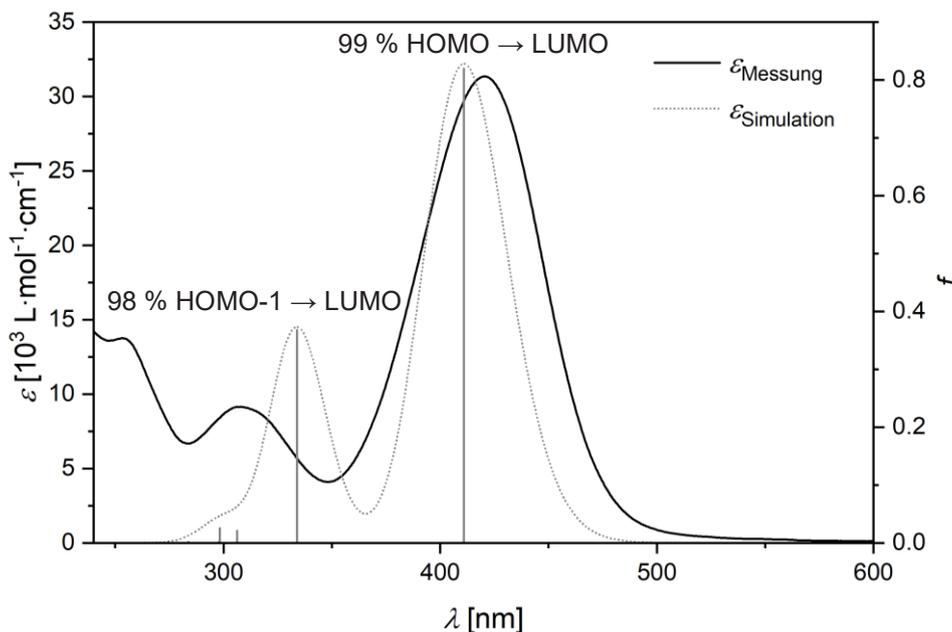
quantenchemischen Berechnungen zufolge (siehe Kapitel 3.1.5.5) ist die Wechselwirkung mit dem Acceptor in beiden Fällen ähnlich ausgeprägt. Dies unterstützen auch die berechneten HOMO- und LUMO-Energieniveaus. Während das HOMO-Energieniveau von **17c** im Vergleich zu **19** um mehr als 0.11 eV angehoben ist, ist die gleichzeitige Absenkung des LUMO-Energieniveaus nur halb so groß. **17c** zeigte keine detektierbare Fluoreszenz. Daher wurde die Energiedifferenz zwischen  $S_0$  und  $S_1$  ( $E_{0-0}$ ) aus dem UV/vis-Absorptionsspektrum abgeschätzt (für Details, siehe Tabelle 29). Mithilfe von  $E_{0-0}$  wurde dann das Redoxpotential im elektronisch angeregten Zustand abgeschätzt. Der Vergleich der Redoxpotentiale im Grund- und angeregten Zustand offenbarte, dass sowohl mit **17c** als auch mit **19** eine Photostromgenerierung in einer Titandioxid-Triiodid-basierten DSSC thermodynamisch begünstigt ist (Abbildung 95).



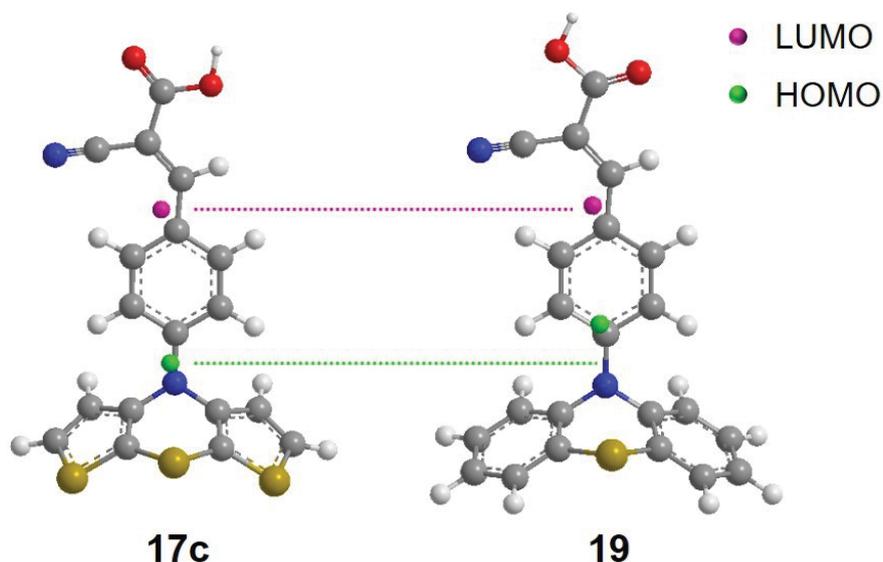
**Abbildung 95.** Vergleich der experimentell bestimmten Redoxpotentiale des Grundzustandes  $E^{0/+1}$  und des elektronisch angeregten Zustandes  $E^{0/+1}(S_1)$  von **17c** und **19** mit dem Potential des Leitungsbandes von Titandioxid (LB  $TiO_2$ ,  $E = -0.50$  V<sup>[192]</sup>) und dem relevanten Potential des Triiodid-Elektrolyten ( $I_3^-/I^-$ ,  $E = 0.54$  V<sup>[204]</sup>). Für eine näherungsweise Darstellung der elektronischen Wellenfunktionen der betrachteten Zustände sind die berechneten HOMO (stellvertretend für  $S_0$ ) und LUMO (stellvertretend für  $S_1$ ) abgebildet (PBE0/6-31G\*\*).

Darüber hinaus zeigten TD-DFT-Berechnungen, dass die längstwellige Absorptionsbande jeweils von HOMO-LUMO-Übergängen dominiert wird (Abbildung 96). Die Verschiebung der Koeffizientendichte im LUMO zum Acceptor hin (Abbildung 95) spricht jeweils für einen ausgeprägten Charge-Transfer-Charakter, der die Erzeugung der Ladungstrennung durch einen PET vom Sensibilisator ins Leitungsband des Titandioxids begünstigen sollte. Anhand einer genaueren Analyse der Koeffizientendichteverteilungen kann **17c** aber ein größerer

Charge-Transfer-Charakter zugesprochen werden, da die Schwerpunkte der Koeffizientendichte von HOMO und LUMO weiter auseinander liegen. Auffällig ist, dass sich die Lage der Schwerpunkte der Koeffizientendichte der LUMO kaum unterscheiden, wohingegen der HOMO-Schwerpunkt von **17c** näher am Donor lokalisiert ist (Abbildung 97).



**Abbildung 96.** Experimentell bestimmtes ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ) und berechnetes (PBE0/6-31G\*\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) UV/vis-Absorptionsspektrum von **17c**.



**Abbildung 97.** Schwerpunkte der Koeffizientendichte von HOMO und LUMO (PBE0/6-31G\*\*) von **17c** und **19**.

Die elektronischen Eigenschaften, die experimentell und quantenchemisch in Lösung bzw. der Gasphase untersucht wurden, sprechen für einen positiven Einfluss eines Dithieno[1,4]thiazin-

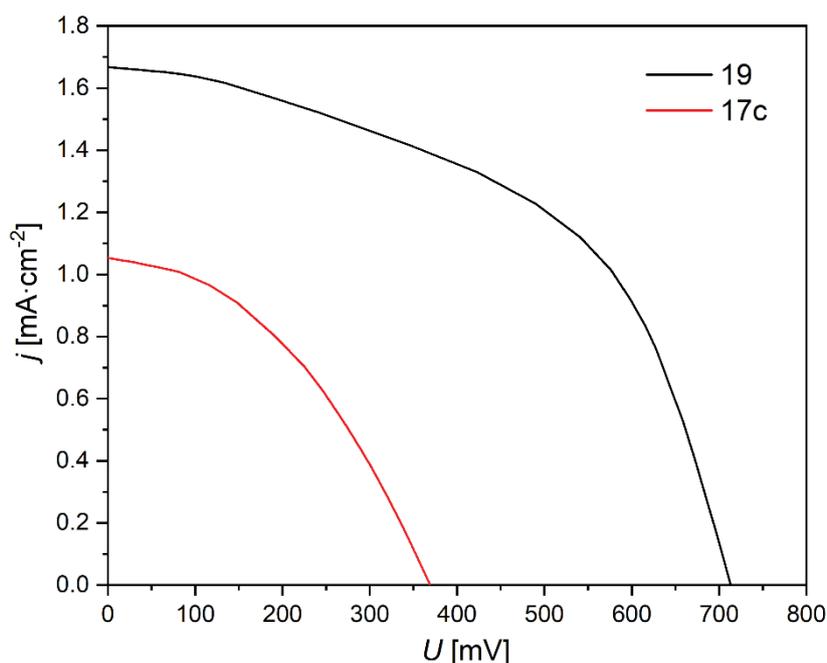
Donors auf die Solarzellperformance. Von der weiter bathochrom und hyperchrom verschobenen Absorption, dem größeren Charge-Transfer-Charakter und der größeren Triebkraft für die Elektroneninjektion ins Leitungsband des Titandioxids (Abbildung 95) ist eine Erhöhung des Photostroms zu erwarten.

Die DSSC-Messungen ergaben aber ein konträres Bild. Die Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$  von **17c** lag etwa 40 % unterhalb der von **19**. Außerdem war die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  von **17c** nur etwa halb so groß wie von **19** und der verringerte Füllfaktor  $FF$  von **17c** sprach für eine weniger ideale mittlere Leistung. Demzufolge erreichte die auf **17c** basierte DSSC nur etwa 25 % der PCE  $\eta$  von einer auf **19** basierten DSSC. Die PCE von **17c** und **19** ist generell als niedrig zu bewerten, da nur 4 bzw. 15 % der PCE der Referenz **N3** unter gleichen Messbedingungen erreicht wurden (Tabelle 30, Abbildung 98).

**Tabelle 30.** DSSC-Kennwerte von **17c**, **19** und der Referenz **N3**.

	$j_{sc}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	$U_{oc}$ [mV]	$FF$	$\eta$ [%]
<b>17c</b>	1.05	369	0.41	0.16
<b>19<sup>a</sup></b>	1.67	710	0.53	0.63
<b>N3</b>	12.03	769	0.44	4.10

a) Die DSSC-Kennwerte von **19** waren bereits publiziert worden,<sup>[226]</sup> die Messung wurde aber für eine bessere Vergleichbarkeit wiederholt. Aufgeführt sind die neu bestimmten Werte.



**Abbildung 98.**  $U$ - $j$ -Kennlinien von **17c** und **19** (Iod/Triiodid-Elektrolyt, AM 1.5G-Bestrahlung mit 100 mW·cm<sup>-2</sup>).

Die IPCE von **17c** lag weit unterhalb der IPCE von **19** (Abbildung 99), was die Diskrepanz bezogen auf den Photostrom erklärt. Unter Berücksichtigung der eigentlich stärkeren Absorption von **17c** kommt folglich ein weniger effizienter PET als Grund dafür in Frage (siehe Kapitel 3.3.1, Gleichungen 32 und 33).

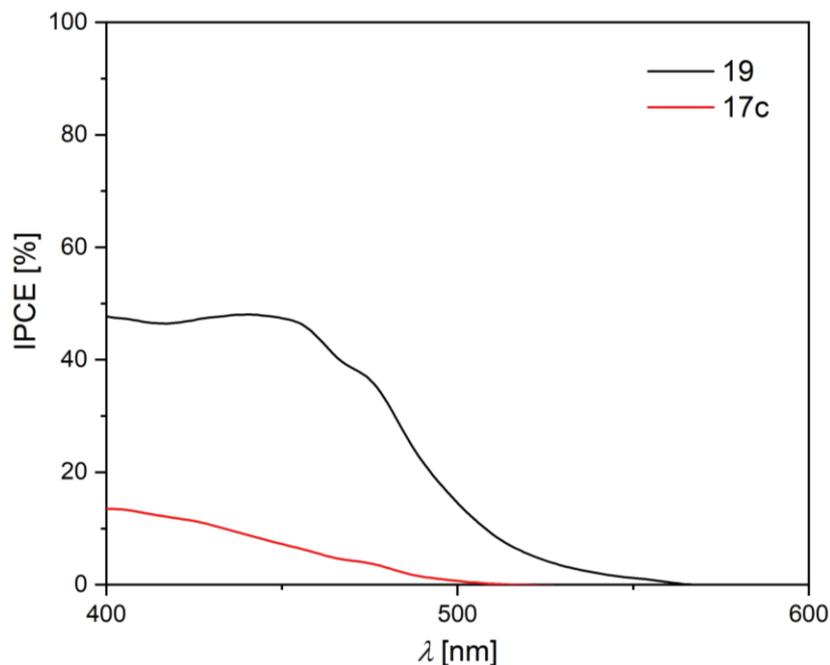
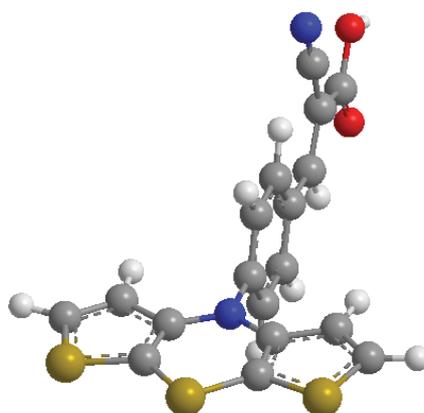


Abbildung 99. IPCE-Kurven von **17c** und **19**.

Die vergleichsweise niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten der *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine, insbesondere bei **11b**, das im Gegensatz zum kongeneren Phenothiazin **12** kaum fluoresziert, konnten auf besonders ausgeprägte nichtstrahlende Zerfälle des  $S_1$  zurückgeführt werden (siehe Kapitel 3.2.7.3). Eine ähnliche Situation könnte auch bei **17c** vorliegen, was die niedrige IPCE erklären könnte. Darüber hinaus könnten bei **17c** verstärkt auftretende Rekombinationsprozesse eine Rolle spielen, was auch die signifikant verkleinerte Leerlaufspannung von **17c** erklären würde (siehe Kapitel 3.3.1, Gleichung 35). Zudem ist die Stromerzeugung zwar in beiden Fällen thermodynamisch begünstigt, aber die mit dem niedrigeren Redoxpotential von **17c** einhergehende verringerte Triebkraft für die Reduktion könnte den Stromfluss zusätzlich stören.<sup>[233]</sup>

Auch die Triebkraft für die Elektroneninjektion ins Leitungsband des Titandioxids  $\Delta G_{inj}$  bei **17c** und **19**, die sich laut der Abschätzung aus den experimentellen Daten deutlich unterscheidet (etwa 200 mV), wurde näher betrachtet. Allgemein wird angenommen, dass sich ein großes  $\Delta G_{inj}$  positiv auf die IPCE auswirkt.<sup>[200]</sup> Der große Unterschied der  $\Delta G_{inj}$  entspricht vor diesem Hintergrund nicht der Erwartung. Via DFT-Berechnungen (uPBE0/6-31G\*\*, SMD CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) konnten die Redoxpotentiale im elektronischen Grundzustand  $E^{0/+1}$  gut reproduziert werden.

Weiterhin stand auch die DFT-gestützte Berechnung der Redoxpotentiale im angeregten Zustand  $E^{0/+1}(S_1)$  in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung aus den experimentellen Daten. Dabei wurde die Energiedifferenz zwischen  $S_0$  und  $S_1$  wie bei der experimentellen Auswertung aus der Absorption abgeschätzt (Tabelle 31). Besonders bei Phenothiazinen in der *extra*-Konformation, die laut den Berechnungen bei **19** vorliegt, ist mit einer großen Änderung der Molekülgeometrie im angeregten Zustand zu rechnen.<sup>[107]</sup> Letzteres sollte auch auf **17c** zutreffen. Die Faltung der Grundzustandsgeometrie von **17c** ( $\vartheta = 127^\circ$ ) entlang der *S,N*-Achse ist jedoch größer als bei **19** ( $\vartheta = 132^\circ$ ), was für eine größere Geometrieänderung bei **17c** spricht, wenn die Phenothiazin-typische Planarisierung des  $S_1$  stattfindet. Die Optimierung der  $S_1$ -Geometrien (PBE0/6-31G\*\*) bestätigte die erwartete Planarisierung (Abbildung 100) und ergab eine um etwa  $1930\text{ cm}^{-1}$  größere Stokes-Verschiebung bei **17c**.



**Abbildung 100.** Optimierte  $S_1$ -Geometrie von **17c** (PBE0/6-31G\*\*).

Dies verdeutlichte, dass sich die Redoxpotentiale der schwingungsrelaxierten  $S_1$ -Zustände deutlich von denen unterscheiden könnten, die aus Absorptionsdaten abgeschätzt wurden. Die aus den  $S_1$ -Geometrieoptimierungen berechneten  $S_1$ -Redoxpotentiale lagen sehr nah beieinander (Tabelle 31).

**Tabelle 31.** Vergleich der berechneten und gemessenen Redoxpotentiale  $E^{0/+1}$  der Grund- und angeregten Zustände von **17c** und **19**.

	$\Delta E^{0/+1}(\mathbf{19} - \mathbf{17c})$	$\Delta E^{0/+1}(S_1, \mathbf{19} - \mathbf{17c}) = \Delta \Delta G_{inj}$
	[mV]	[mV]
Experiment	299	199 <sup>c</sup>
DFT-Berechnung <sup>a</sup>	378 <sup>b</sup>	206 <sup>d</sup>
DFT-Berechnung (relaxierter $S_1$ ) <sup>a</sup>	-	6.74 <sup>e</sup>

a) uPBE0/6-31G\*\*, SMD CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b)  $E^{0/+1}$  berechnet nach Gleichung 7 (siehe Kapitel 3.1.5.2); c)  $E^{0/+1}(S_1) = E^{0/+1} - E_{0-0}$ ; d)  $E^{0/+1}(S_1) = E^{0/+1} - \Delta E(S_1^* - S_0)$ , wobei  $\Delta E(S_1^* - S_0)$  die TD-DFT-berechnete niedrigste Übergangsenergie ist; e)  $E^{0/+1}(S_1)$  wurde mithilfe der optimierten  $S_1$ -Geometrie analog zu Gleichung 7 berechnet.

Die kleine IPCE von **17c** erscheint so plausibler, da sich laut der Berechnungen die Triebkraft für die Elektroneninjektion von **17c** und **19** durch die Schwingungsrelaxation angleicht. Insgesamt scheint die niedrige PCE von **17c** also von Elektronentransferreaktionen im Device limitiert zu sein.

Im Folgenden werden die Sensibilisatoren **20d** und **21** diskutiert, bei denen jeweils andere Struktur motive verfolgt wurden, um die grundsätzliche Eignung der Dithieno[1,4]thiazine für die DSSC zu beurteilen. Bei der Säure **20d** wurden die photophysikalischen und elektrochemischen Messungen mit dem Methylester **20c** durchgeführt, der einfacher verfügbar war und grundsätzlich sehr ähnliche elektronische Eigenschaften aufweisen sollte. Die Verbindungen **20c** und **21** zeichneten sich wie **17c** durch vielversprechende elektronische Eigenschaften in Lösung aus (Tabelle 32). Beide sind sehr unterschiedlich substituiert und basieren außerdem auf unterschiedlichen Dithieno[1,4]thiazin-Isomeren, weshalb der direkte Vergleich der elektronischen Eigenschaften an Aussagekraft verliert. Allerdings ist die Absorption beider im Vergleich zu **17c** deutlich bathochrom verschoben, was auf den Positionswechsel des Acceptor-Substituenten zurückzuführen ist (siehe Kapitel 3.1.5.5) und einer panchromatischen Absorption näher kommt (Abbildung 101). Dies spricht für eine größere IPCE als bei **17c**. Die Redoxpotentiale von **20c** und **21** sind etwa 150 mV kathodisch (reversible Oxidationen) gegenüber dem Redoxpotential von **17c** verschoben. Zusammengekommen mit den tief liegenden Energieniveaus der angeregten Zustände, die die niedrigen Anregungsenergien andeuten, ergeben sich daher kathodisch verschobene Redoxpotentiale der angeregten Zustände von **20c** und **21**, die wiederum nicht für eine gesteigerte IPCE sprechen. Neben den primär für die Diskussion der DSSC-Performance bedeutenden Messdaten sind in Tabelle 32 auch die Potentiale der Zweitoxidation aufgeführt.

**Tabelle 32.** Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins **20c** und des *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazins **21**.

	$\lambda_{\text{abs}}^a$ [nm]	$\varepsilon(\lambda_{\text{max,abs}})$ [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{em}}^b$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}^c$ [cm <sup>-1</sup> ]	$E_{0-0}$ [eV]	$E^{0/+1d}$ vs. NHE [V]	$E^{+1/+2d}$ vs. NHE [V]	$E^{0/+1}(S_1)^e$ [V]
<b>20c</b>	573 399 257	11690 25310 21910	-	-	1.83 <sup>f</sup>	0.601	1.367	-1.09
<b>21</b>	616 347	13480 22740	717	2287	1.73 <sup>g</sup> 1.77 <sup>f</sup>	0.644	0.912	-1.09 -1.13

a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K; b) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-6}$  M,  $T = 298$  K,  $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{max,abs}}$ ; c)  $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{em}}$ ; d) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $T = 298$  K, 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>],  $v = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs. [Cp\*<sub>2</sub>Fe]/[Cp\*<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup>,  $E^{0/+1}$  vs. NHE = 0.200 V +  $E^{0/+1}$ ; e)  $E^{0/+1}(S_1) = E^{0/+1} - E_{0-0}$ ; f) abgeschätzt aus dem Absorptionsspektrum via Tauc-Plot, Nullstelle der linearen Korrelation von  $(A \cdot h \cdot \nu)^2$  vs.  $h \cdot \nu$ ; [232] g) bestimmt aus dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionsspektren.

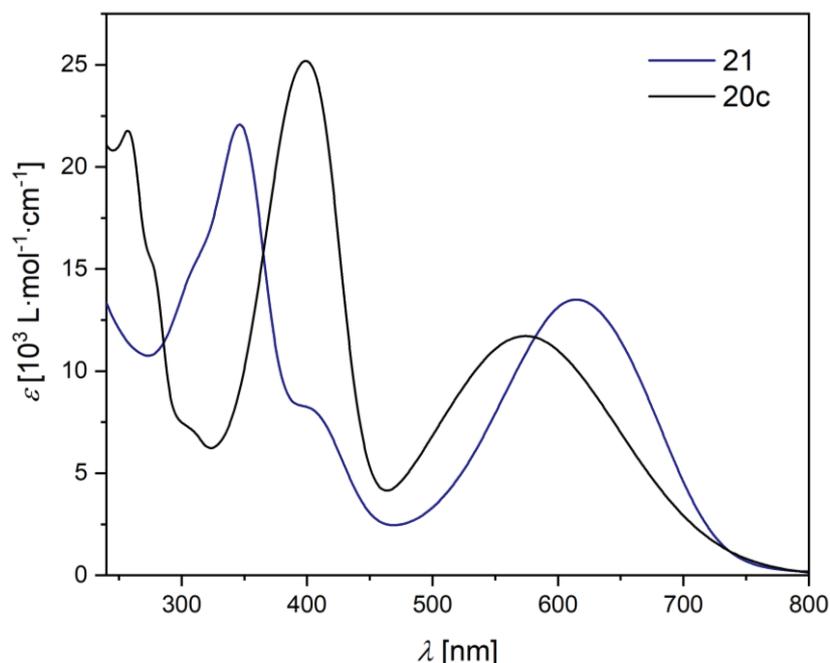


Abbildung 101. UV/vis-Absorptionsspektren von **20c** und **21** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K).

Auch im Fall von **20d** und **21** offenbarten die DSSC-Messungen aber schließlich, dass nur geringe PCE erreicht werden, die sogar unter der von **17c** liegen (Tabelle 33, Abbildung 102). Mit **20d** wurden weniger als 1 % und mit **21** wurden nur 2 % der PCE des Standards **N3** erreicht. Wie bei **17c** sind die Leerlaufspannungen auffallend klein, was für dominante Rekombinationsprozesse spricht. Die Leerlaufspannung von **21** ist jedoch etwa 170 mV größer als bei **20d**, was unter Umständen mit der effektiveren Unterdrückung der Rekombinationsprozesse durch den Triphenylamin-Substituenten zu erklären ist. Rekombinationen scheinen bei **20d** und **21** noch ausgeprägter zu sein als bei **17c**, denn die Kurzschlussstromdichten sind ebenfalls verringert, obwohl die Absorption intensiver ist.

Tabelle 33. DSSC-Kennwerte von **20d**, **21** und der Referenz **N3**.

	$j_{sc}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	$U_{oc}$ [mV]	$FF$	$\eta$ [%]
<b>20d</b>	0.14	207	0.37	0.01
<b>21</b>	0.55	380	0.42	0.09
<b>N3</b>	12.03	769	0.44	4.10

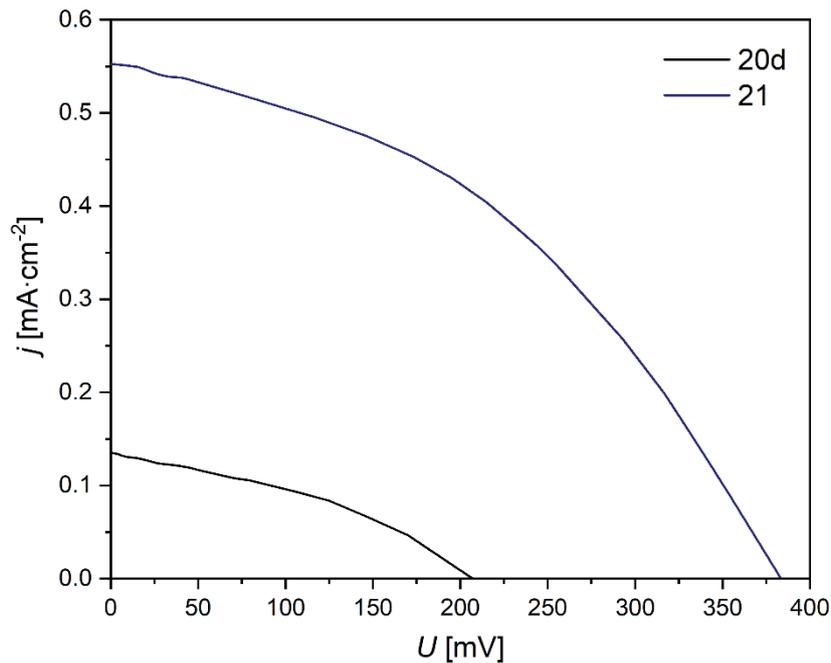


Abbildung 102.  $U$ - $j$ -Kennlinien von **20d** und **21** (Iod/Triiodid-Elektrolyt, AM 1.5G-Bestrahlung mit  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Die IPCE von **20d** und **21** (Abbildung 103) ist in Übereinstimmung damit stets deutlich kleiner als bei **17c**. Wegen der weiter bathochrom verschobenen Absorption ist die IPCE zwar verbreitert, aber dennoch nur in der Größenordnung von 0.5 %.

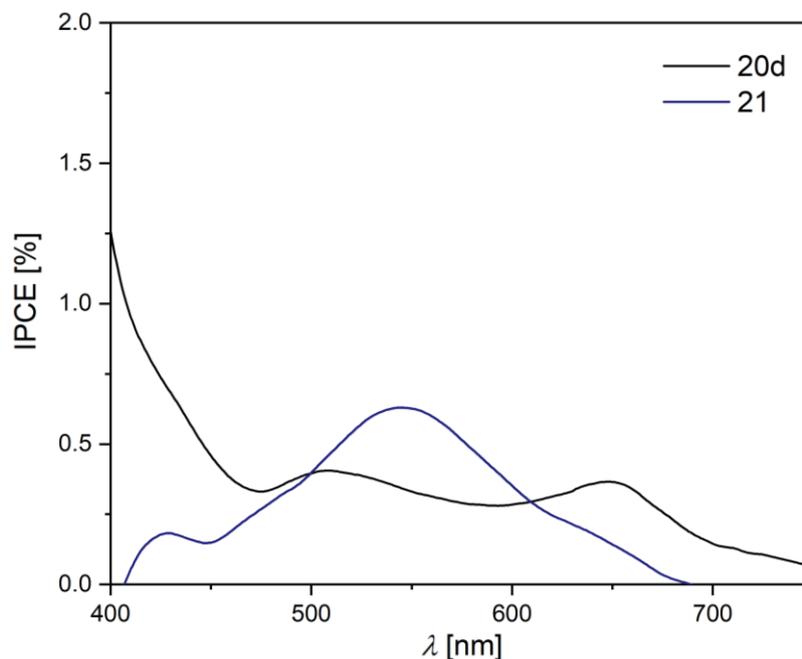


Abbildung 103. IPCE-Kurven von **20d** und **21**.

Obwohl die Photostromerzeugung der Lage der Redoxpotentiale nach zu urteilen bei **20d** und **21** thermodynamisch begünstigt ist, wirken sich die noch geringeren Potentialdifferenzen zum

Elektrolyten als bei **17c** wahrscheinlich zusätzlich negativ auf den Strom aus.<sup>[233]</sup> Im Vergleich mit literaturbekannten, strukturähnlichen Chromophoren sind die PCEs von **20d** und **21** auffallend gering. Im Fall von **20d** wurden ohne einen Thiophen-Spacer größere, wenn auch weiterhin sehr niedrige PCEs erreicht ( $\eta < 0.1\%$ ).<sup>[113]</sup> Daher ist ein zusätzlicher Performanceverlust durch Aggregation,<sup>[221-223]</sup> hervorgerufen durch das erweiterte  $\pi$ -System, nicht auszuschließen. Im Fall von **21** wurden mit analogen Phenothiazinen hohe IPCE und PCEs, die in der Größenordnung von **N3** liegen, erreicht.<sup>[138]</sup> Der Charge-Transfer Charakter von *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazin-Acceptor-Konjugaten ist wegen der effizienteren Konjugation im Vergleich zu analogen Phenothiazinen verringert (siehe Kapitel 3.2.7.3). Dies könnte Anteil an der unerwartet niedrigen IPCE von **21** haben.

Das Zusammenspiel mehrerer Faktoren ist also vermutlich für die niedrige PCE der Dithieno[1,4]thiazin-DSSC verantwortlich.

### 3.3.5.2 Sensibilisatoren 22

Bei den Sensibilisatoren **22** wurde, mit Ausnahme von **22f**, bei dem auch der  $\pi$ -Spacer verlängert wurde, der Donor-Substituent variiert. Dabei wurde die Substitution des zentralen Triphenylamin-Donors verändert und damit unter anderem Einfluss auf dessen räumliche Ausdehnung und die Donorstärke genommen. Dafür kamen als Substituenten am Triphenylamin weitere Donoren (im Folgenden als Codonoren bezeichnet) zum Einsatz. Die Änderungen der elektronischen Eigenschaften in Lösung konnten demnach direkt auf die Wahl des Codonors zurückgeführt und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen formuliert werden. Eine Ausnahme stellte **22e** dar, das statt um ein Triphenylamin um ein zentrales Phenothiazin aufgebaut ist, womit deutliche Änderungen der Elektronenstruktur einhergehen. Dies wurde beispielsweise an der UV/vis-Absorption deutlich (Tabelle 34, Abbildung 104, Abbildung 105).

**Tabelle 34.** Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften der Sensibilisatoren **22**.

	$\lambda_{\text{abs}}^a$ [nm]	$\varepsilon(\lambda_{\text{max,abs}})$ [L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{em}}^b$ [nm]	$E_{0-0}^c$ [eV]	$E^{0/+1 d}$ vs. NHE [V]	$E^{+1/+2 d}$ vs. NHE [V]	$E^{0/+1}(S_1)^e$ [V]
<b>22a</b>	499	30410	754	2.12	1.07	1.56	-1.05
	338	40980					
	262	30360					
<b>22b</b>	500	29050	708	2.16	1.00	1.15	-1.16
	380	89640					
	312	29050					
<b>22c</b>	502	31720	757	2.12	0.865	1.23	-1.25
	357	49080					
	278	74980					
<b>22d</b>	480	40640	680	2.20	0.949	1.22	-1.25
	348	58990					
	258	141240					
<b>22e</b>	456	11370	626	2.31	0.874	1.47	-1.44
	390	32570					
	284	61100					
<b>22f</b>	490	20440	730	2.16	1.13	1.51	-1.03
	357	30510					
	258	67900					

a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K; b) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-6}$  M,  $T = 298$  K,  $\lambda_{\text{exc}} = \lambda_{\text{max,abs}}$ ; c) bestimmt aus dem Schnittpunkt der Absorptions- und Emissionsspektren; d) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $T = 298$  K, 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>],  $v = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, vs. [Cp\*<sub>2</sub>Fe]/[Cp\*<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup>,  $E^{0/+1}$  vs. NHE = 0.200 V +  $E^{0/+1}$ ; e)  $E^{0/+1}(S_1) = E^{0/+1} - E_{0-0}$ .

Während sich die längstwellige Absorptionsbande bei **22a** – **22c** kaum veränderte ( $\lambda \approx 500$  nm,  $\varepsilon \approx 30000$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>), führte der Wechsel zum zentralen Phenothiazin bei **22e** zu

einer hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande von  $1900\text{ cm}^{-1}$  und einem Rückgang des Extinktionskoeffizienten um etwa 60 %. Dies deckte sich mit den Beobachtungen an ähnlichen Systemen.<sup>[226]</sup>

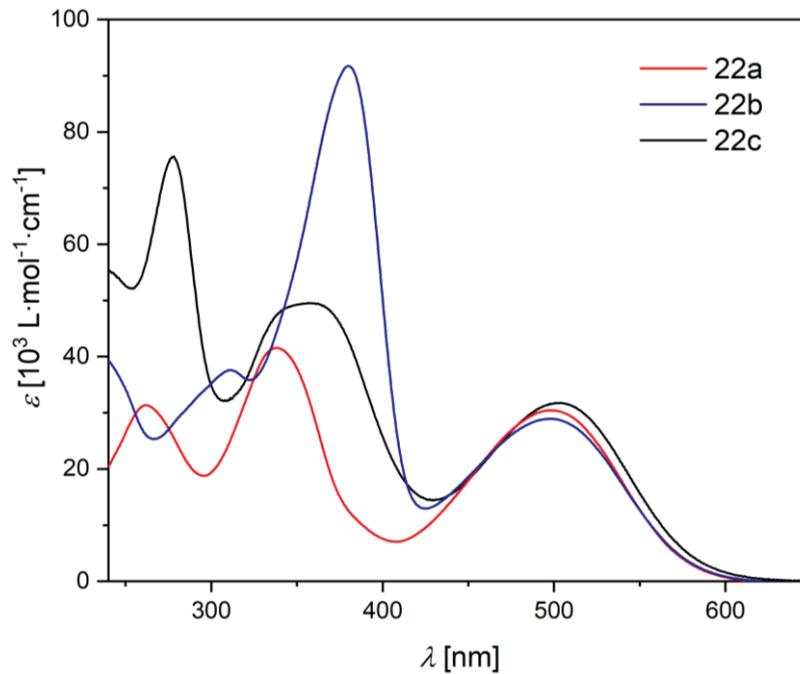


Abbildung 104. UV/vis-Absorptionsspektren von **22a** – **22c** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5}\text{ M}$ ,  $T = 298\text{ K}$ ).

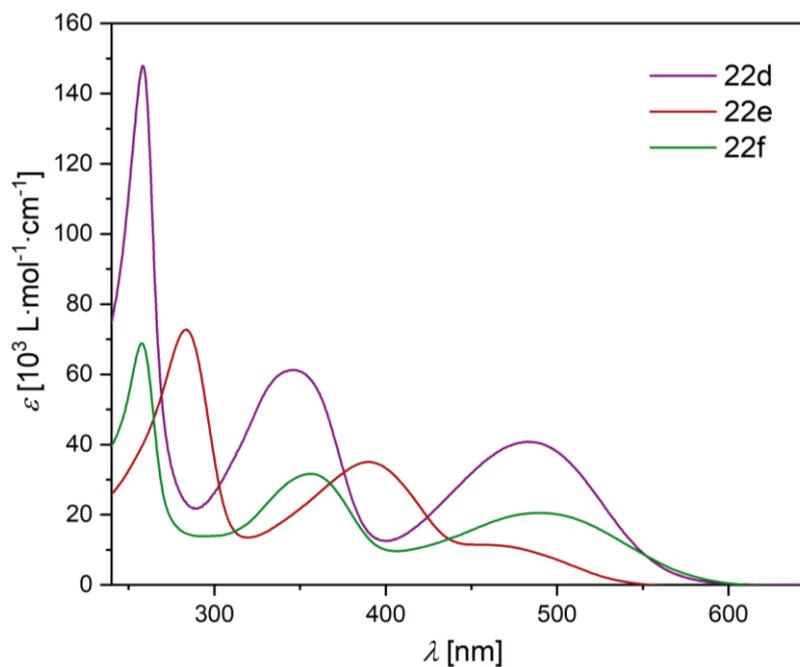
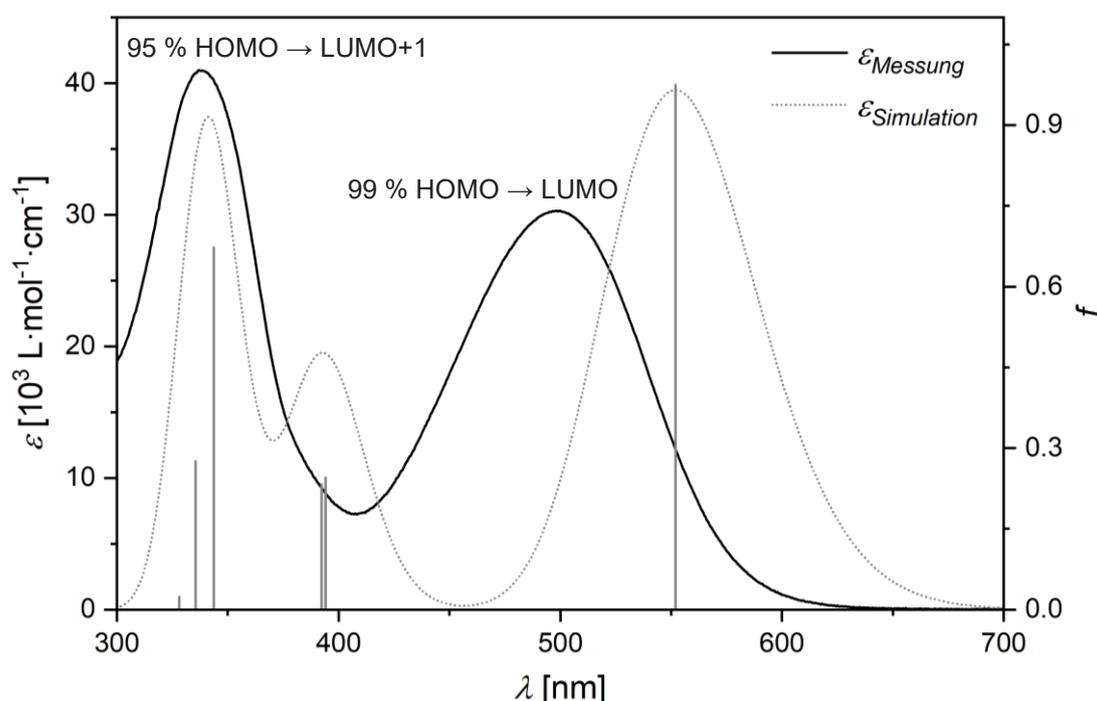


Abbildung 105. UV/vis-Absorptionsspektren von **22d** – **22f** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5}\text{ M}$ ,  $T = 298\text{ K}$ ).

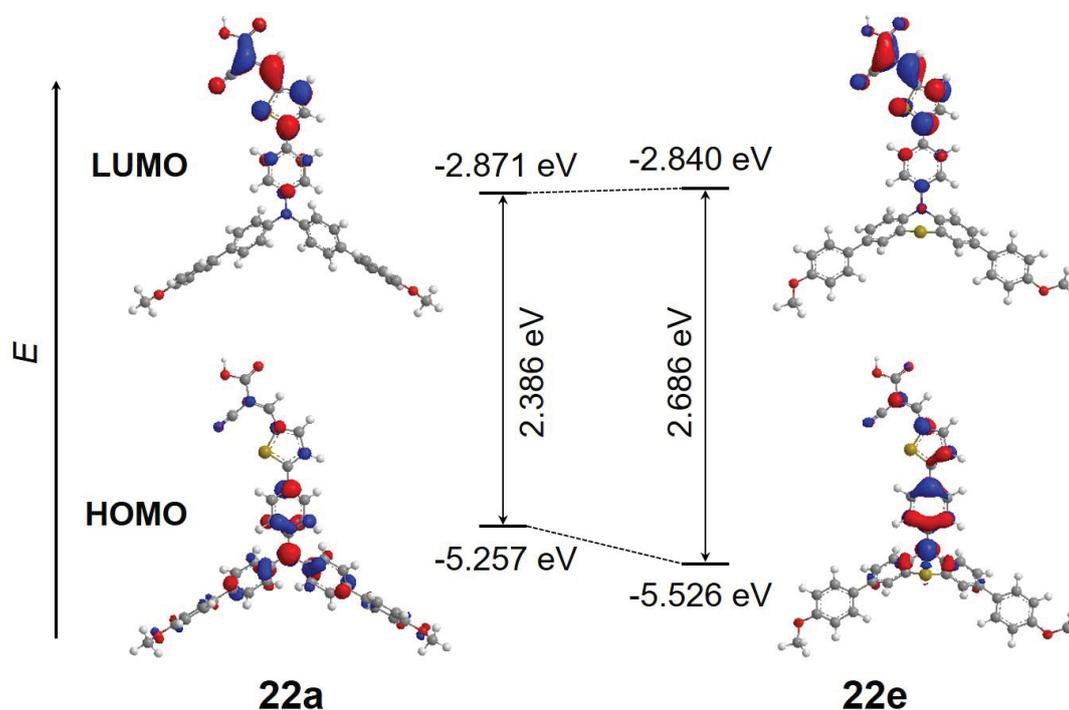
Stellvertretend für die Reihe der Sensibilisatoren **22** wurde das UV/vis-Absorptionsspektrum von **22a** mittels TD-DFT (PBE0/6-311G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) berechnet. Die längstwellige Absorptionsbande konnte dabei aber auch nach einem Screening von verschiedenen Funktionalen (B3LYP, cam-B3LYP, PBE0 und PBEh1PBE) und Basissätzen (6-31G\*\*, 6-311G\*\*, 6-311+G\*\* und 6-311++G\*\*) nur grob reproduziert werden. Dennoch ist die Zuordnung eines HOMO-LUMO-Übergangs möglich, was die Korrelation der photophysikalischen Eigenschaften der Sensibilisatoren **22** mit den HOMO und LUMO auf ein theoretisches Fundament stellt. Die intensiven Übergänge im kürzerwelligeren Spektralbereich stammen von Donor-zentrierten  $\pi-\pi^*$ -Übergängen (Abbildung 106). Folglich handelt es sich bei den sehr intensiven Übergängen in diesem Spektralbereich bei den übrigen Sensibilisatoren **22** wahrscheinlich ebenfalls um solche  $\pi-\pi^*$ -Übergänge.



**Abbildung 106.** Experimentell bestimmtes (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 298$  K) und berechnetes (PBE0/6-311G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) UV/vis-Absorptionsspektrum von **22a**. Angegeben sind jeweils die an den beiden Übergängen mit der größten Oszillatorstärke  $f$  beteiligten Orbitale.

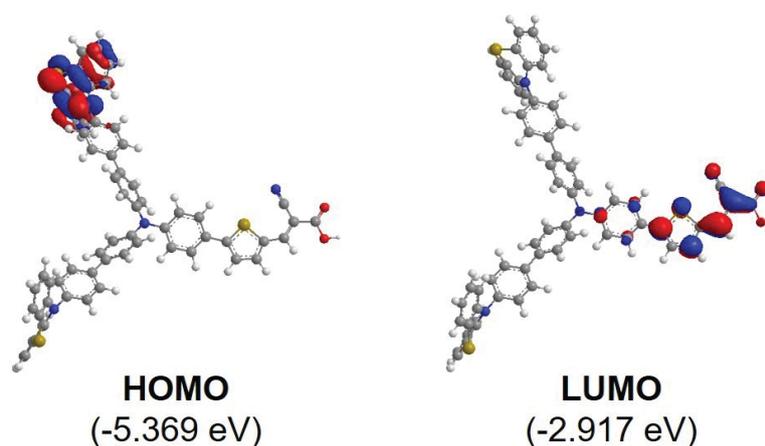
Die optimierten Grundzustandsgeometrien und Kohn-Sham Grenzorbitale (B3LYP/6-311G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gaben Hinweise auf die Ursache der starken Änderung der Elektronenstruktur (Abbildung 107). Wie auch Phenothiazin **19** (siehe Kapitel 3.3.5.1) liegt **22e** bevorzugt in der *extra*-Konformation vor ( $\Delta G_{intra \rightarrow extra} = -1.24$  kcal/mol, B3LYP/6-311G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Im Gegensatz zum Triphenylamin, in dem die Phenyl- $\pi$ -Systeme durch die freiere Rotation mit dem Elektronenpaar des Stickstoffs besser überlappen können, lässt die durch das Thiazin-Schwefelatom fixiertere Konformation von **22e** nur einen schwächeren Überlapp zu. Obwohl Triphenylamine elektronenärmer als Phenothiazine sind,<sup>[49]</sup> kommt es daher zu einer

Anhebung des HOMO-Energieniveaus von **22a** gegenüber **22e**, was die hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bei **22e** erklärt. Veranschaulicht wird dies von der stärkeren Delokalisierung des HOMO von **22a** im Vergleich zu **22e**.



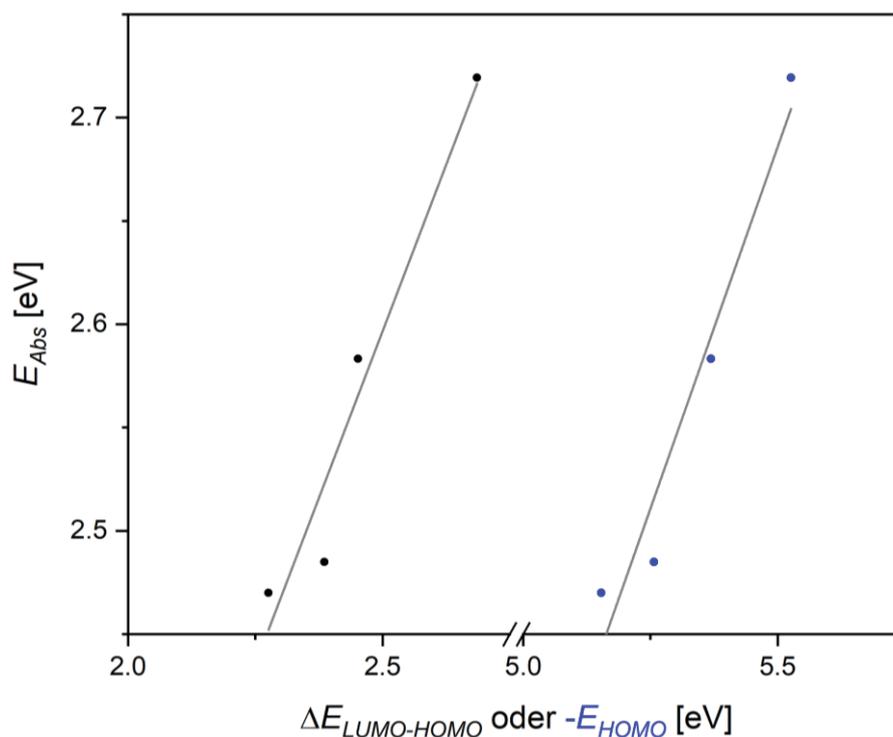
**Abbildung 107.** Kohn-Sham Grenzorbitale und Grenzorbitalenergien von **22a** und **22e** (B3LYP/6-311G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.). Die Hexylsubstituenten wurden zu Methylgruppen trunkiert, um die Rechenzeit zu verkürzen, da von keiner signifikanten Änderung der  $\pi$ -Elektronenstruktur ausgegangen werden kann.

Bei **22d** und damit wahrscheinlich auch bei **22f**, die einen Phenothiazin-Codonor tragen, trifft ähnliches zu. Die Anbindung der Phenothiazin-Codonoren über den Thiazin-Stickstoff führt wegen des vermutlich weniger großen Orbitalüberlapps dazu, dass die Donorstärke insgesamt im Vergleich zu **22a** – **22c** kleiner und die längstwellige Absorptionsbande damit hypsochrom verschoben ist (Abbildung 108). Die Anbindung eines Phenothiazin-Codonors über die 3-Position wie bei **22c** resultiert hingegen in einer größeren Donorstärke, wie die im Vergleich zu **22d** bathochrom verschobene längstwellige Absorptionsbande nahelegt. Weiterhin verdeutlichen die Grenzorbitale, dass der Charge-Transfer-Charakter der längstwelligen Absorption von **22d** und damit wahrscheinlich auch von **22f** stärker ausgeprägt als bei den übrigen Sensibilisatoren ist, denn die Koeffizientendichte im HOMO ist vorwiegend auf einem der Codonoren lokalisiert. Bei den Sensibilisatoren **22a** ist eine deutlichere Delokalisierung über das gesamte  $\pi$ -System zu erkennen (vgl. Abbildung 107 und Abbildung 108).



**Abbildung 108.** Kohn-Sham Grenzorbitale und Grenzorbinaleenergien von **22d** (B3LYP/6-311G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.). Die Hexylsubstituenten wurden zu Methylgruppen trunziert, um die Rechenzeit zu verkürzen, da von keiner signifikanten Änderung der  $\pi$ -Elektronenstruktur ausgegangen werden kann.

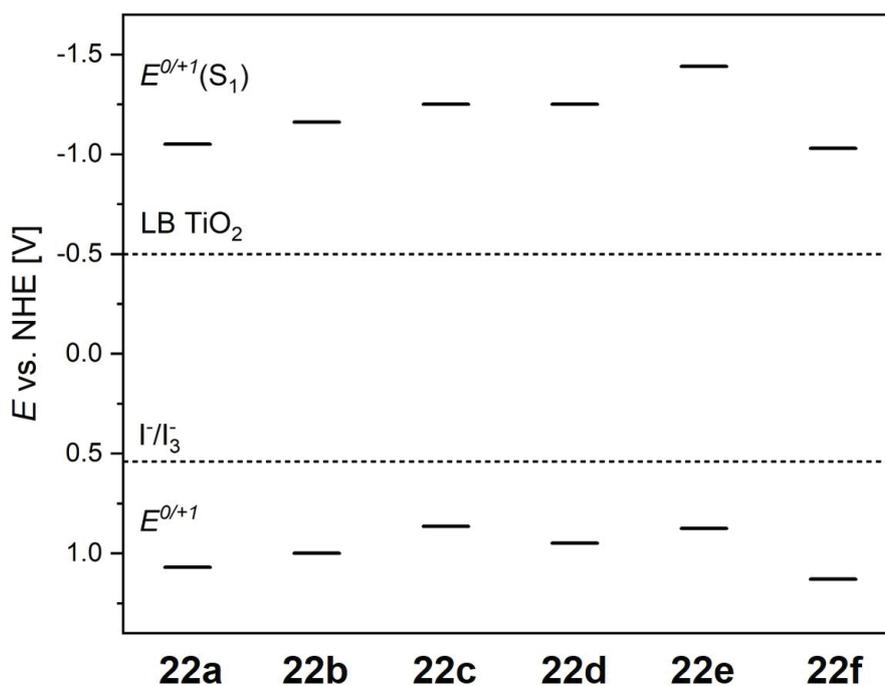
Der Einfluss der Variation des Donor-Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften lässt sich als allgemeiner Trend in der Reihe der Sensibilisatoren **22** festmachen. Es ändern sich hauptsächlich die HOMO-Energieniveaus, die LUMO-Energieniveaus hingegen kaum. Ein Vergleich der Korrelationen der HOMO-Energieniveaus und der HOMO-LUMO-Energiedifferenzen mit der Übergangsenergie der längstwelligsten Absorptionsbande verdeutlicht, dass diese maßgeblich vom HOMO-Energieniveau kontrolliert wird (Abbildung 109).



**Abbildung 109.** Lineare Korrelationen der Übergangsenergien  $E_{Abs}$  der jeweils längstwelligsten Absorptionsbanden mit den HOMO-Energien (blau,  $r^2 = 0.9470$ ) und der HOMO-LUMO Energiedifferenz  $\Delta E_{LUMO-HOMO}$  (schwarz,  $r^2 = 0.9489$ ) (B3LYP/6-311G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Nicht berücksichtigt wurden **22b** und **22f**, die wegen des zu hohen Ressourcenbedarfs nicht berechnet wurden.

Da sich Konformationseffekte jedoch auf die Lage der HOMO-Energieniveaus auswirken, korrelieren diese nicht direkt mit den Redoxpotentialen. Vielmehr scheint die individuelle Stabilisierung der durch die Oxidation gebildeten Radikalkationen die Hierarchie der Redoxpotentiale zu bestimmen. Daher sind die Redoxpotentiale der Phenothiazin-Derivate **22c** – **22e** kathodisch gegenüber **22a** und **22b** verschoben (Tabelle 34), da Phenothiazine wie bereits erwähnt (siehe beispielsweise Kapitel 3.1.5.2) äußerst stabilisierte Radikalkationen ausbilden.<sup>[35]</sup> Das Redoxpotential vom Phenothiazin-Derivat **22f** ist zwar leicht anodisch verschoben gegenüber **22a** und **22b**, aber durch den zusätzlichen Thiophen-Spacer ist von einer Änderung der Elektronenstruktur auszugehen. Die Beurteilung der Stabilisierung der Radikalkationen anhand der Semichinonbildungskonstanten  $K_{SEM}$  kann wegen der großen Strukturunterschiede nur bedingt erfolgen (für eine Diskussion der Aussagekraft von  $K_{SEM}$ -Werten, siehe Kapitel 3.2.7.1). Wegen der nur geringen Strukturunterschiede ist der Vergleich der  $K_{SEM}$ -Werte von **22a** ( $K_{SEM} = 2.02 \cdot 10^8$ ) und **22e** ( $K_{SEM} = 1.26 \cdot 10^{10}$ ) allerdings relativ aussagekräftig. Es zeigte sich die erwartete deutlich gesteigerte Stabilisierung des Radikalkations beim Phenothiazin **22e**.

Alle Sensibilisatoren **22** fluoreszieren schwach in Dichlormethan-Lösungen (Tabelle 34). Mithilfe der Fluoreszenzspektren wurden die  $S_0$ - $S_1$ -Energiedifferenz  $E_{0-0}$  abgeschätzt, mit der die Redoxpotentiale des  $S_1$  abgeschätzt wurden. Der Vergleich mit den relevanten Potentialen einer Titandioxid-Triiodid-basierten DSSC offenbarte, dass in solchen die Photostromerzeugung mit allen Sensibilisatoren **22** thermodynamisch begünstigt ist (Abbildung 110).



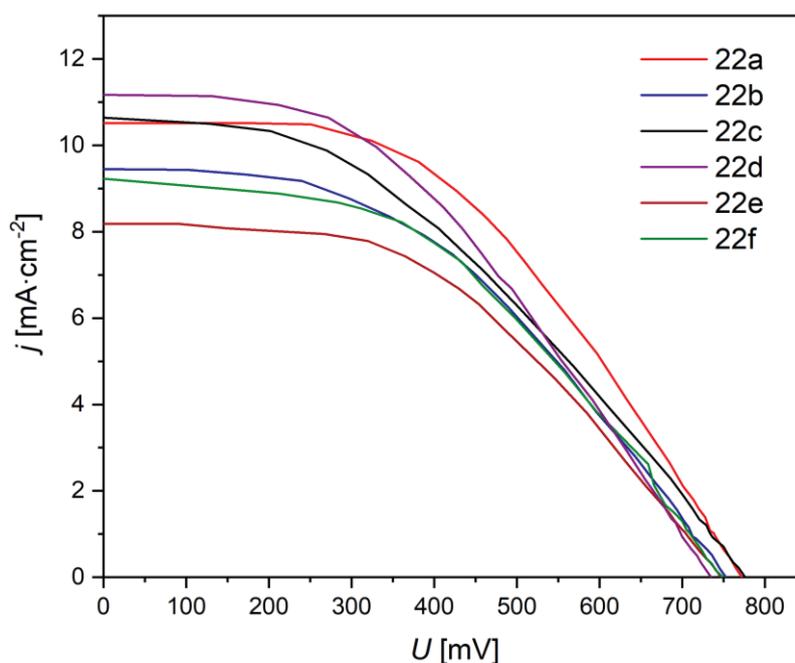
**Abbildung 110.** Vergleich der experimentell bestimmten Redoxpotentiale des Grundzustandes  $E^{0/+1}$  und des angeregten Zustandes  $E^{0/+1}(S_1)$  von **22a** – **22f** mit dem Potential des Leitungsbandes von Titandioxid (LB TiO<sub>2</sub>,  $E = -0.50 \text{ V}^{[192]}$ ) und dem relevanten Potential des Triiodid-Elektrolyten (I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>,  $E = 0.54 \text{ V}^{[204]}$ ).

Besonders Phenothiazin **22e** zeichnete sich durch eine große Triebkraft für die Elektroneninjektion ins Leitungsband von Titandioxid  $\Delta G_{inj}$  aus ( $\Delta G_{inj} = 0.70$  V im Mittel,  $\Delta G_{inj}(\mathbf{22e}) = 0.94$  V).

Die PCE  $\eta$  von DSSC, die auf Basis der Sensibilisatoren **22** konstruiert wurden, lag im Mittel bei 3.31 % und damit bei etwa 80 % der PCE des Standards **N3**. Mit einer DSSC basierend auf **22a** wurde bis zu 94 % der PCE von **N3** erreicht (Tabelle 35). Diese hohen PCEs fußten auf der hohen Leerlaufspannung, die im Mittel bei 755 mV (98 % von **N3**) lag (Abbildung 111).

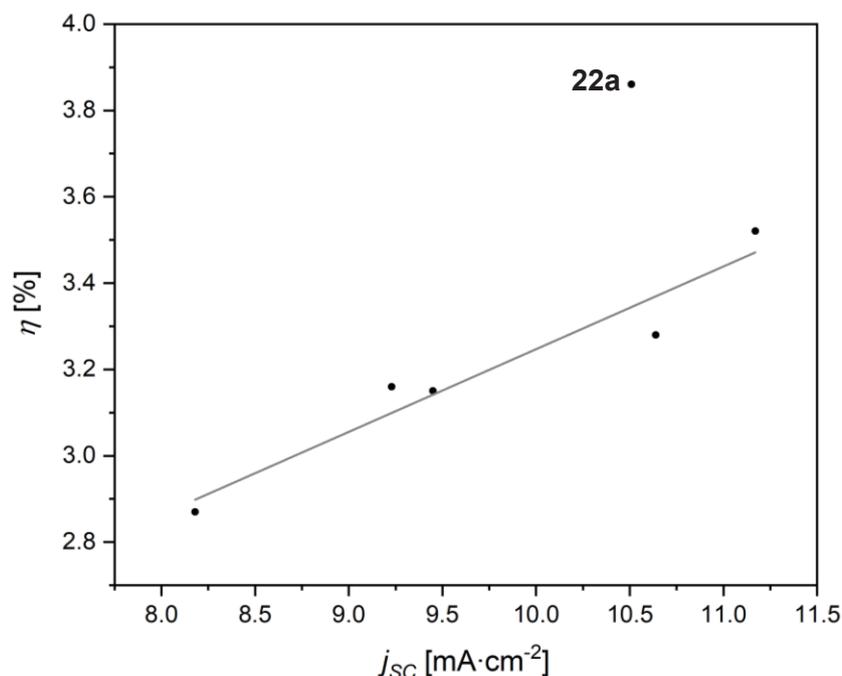
**Tabelle 35.** DSSC-Kennwerte von **22a** – **22f** und der Referenz **N3**.

	$j_{sc}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	$U_{oc}$ [mV]	$FF$	$\eta$ [%]
<b>22a</b>	10.51	772	0.48	3.86
<b>22b</b>	9.45	753	0.44	3.15
<b>22c</b>	10.64	776	0.40	3.28
<b>22d</b>	11.17	735	0.43	3.52
<b>22e</b>	8.18	747	0.47	2.87
<b>22f</b>	9.23	749	0.46	3.16
<b>N3</b>	12.03	769	0.44	4.10



**Abbildung 111.**  $U$ - $j$ -Kennlinien von **22a** – **22f** (Iod/Triiodid-Elektrolyt, AM 1.5G-Bestrahlung mit 100 mW·cm<sup>-2</sup>).

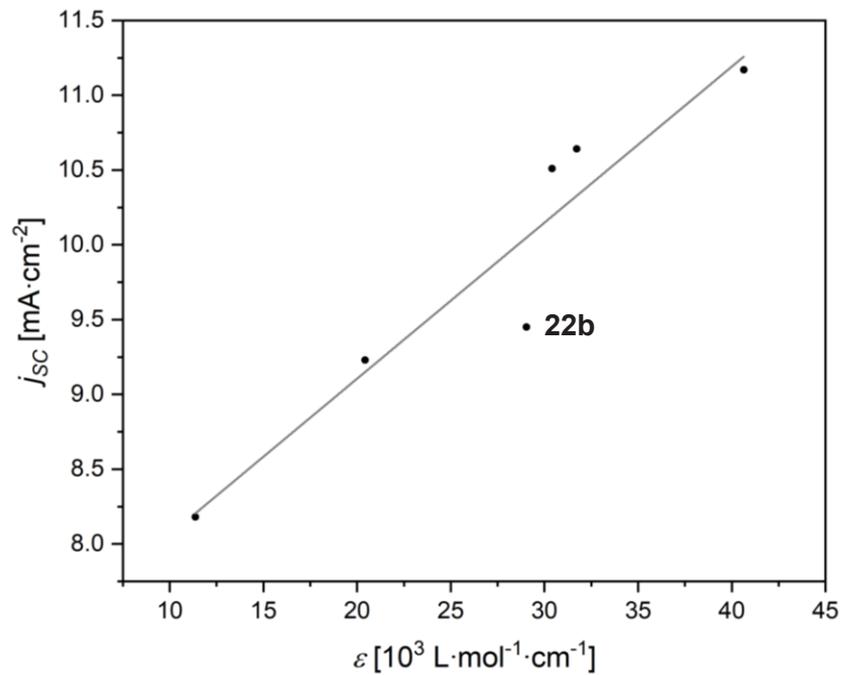
Die Kurzschlussstromdichte, die im Mittel bei  $9.86 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  lag (82 % von **N3**), war zwar ebenfalls hoch, doch wies eine größere Streuung auf. Die PCE hing somit maßgeblich von der Kurzschlussstromdichte ab. Außerdem schien eine stetige Beziehung zwischen der PCE und der Kurzschlussstromdichte vorzuliegen, was eine lineare Korrelation verdeutlichte (Abbildung 112). Dabei folge **22a** diesem Trend jedoch nicht. Die überdurchschnittlich hohen Werte der Leerlaufspannung und des Füllfaktors führten zu dieser Abweichung.



**Abbildung 112.** Lineare Korrelation der PCE  $\eta$  mit der Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$  von DSSC basierend auf **22a** – **22f** ( $r^2 = 0.9326$ ). Bei der Korrelation wurde **22a** als Ausreißer nicht berücksichtigt.

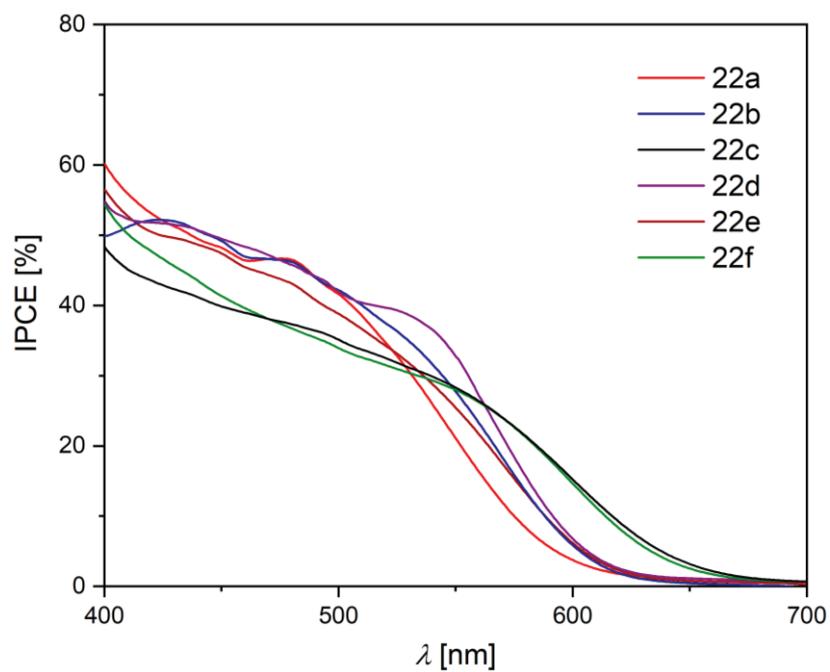
Die Kurzschlussstromdichte lässt sich zudem gut mit dem Extinktionskoeffizienten der längstwelligen Absorptionsbanden korrelieren (Abbildung 113). Je intensiver die Absorption der längstwelligen Absorptionsbande ist, desto höher ist auch die Kurzschlussstromdichte. Zusammengenommen mit der Abhängigkeit der PCE von der Kurzschlussstromdichte spricht dies für einen stetigen Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften und der PCE. Die Kurzschlussstromdichte von **22b** lag, wie die Korrelation andeutete, eher unterhalb des von der Absorption erwarteten Wertes. Die vergleichsweise große räumliche Ausdehnung der hexylierten Diphenylaminofluoren-Codonoren von **22b** könnten zu einem niedrigeren Bedeckungsgrad, also einer niedrigeren Konzentration von **22b** an der Titandioxidoberfläche geführt haben. Wenn besonders sterisch anspruchsvolle Substituenten durch die Unterdrückung von Rekombinationsprozessen die Leerlaufspannung steigern wie allgemein angenommen,<sup>[223]</sup> dann sollte **22b** eine höhere Leerlaufspannung als **22a** aufweisen. Dass die Leerlaufspannung von **22a** jedoch größer ist, unterstützt die Annahme eines niedrigeren

Bedeckungsgrades, da dadurch die Abschirmung der Oberfläche des Titandioxids vom Elektrolyten wieder verringert und Rekombinationsprozesse wahrscheinlicher werden.



**Abbildung 113.** Lineare Korrelation der Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$  mit dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der längstwelligen Absorptionsbande von **22a** – **22f** ( $r^2 = 0.9066$ ).

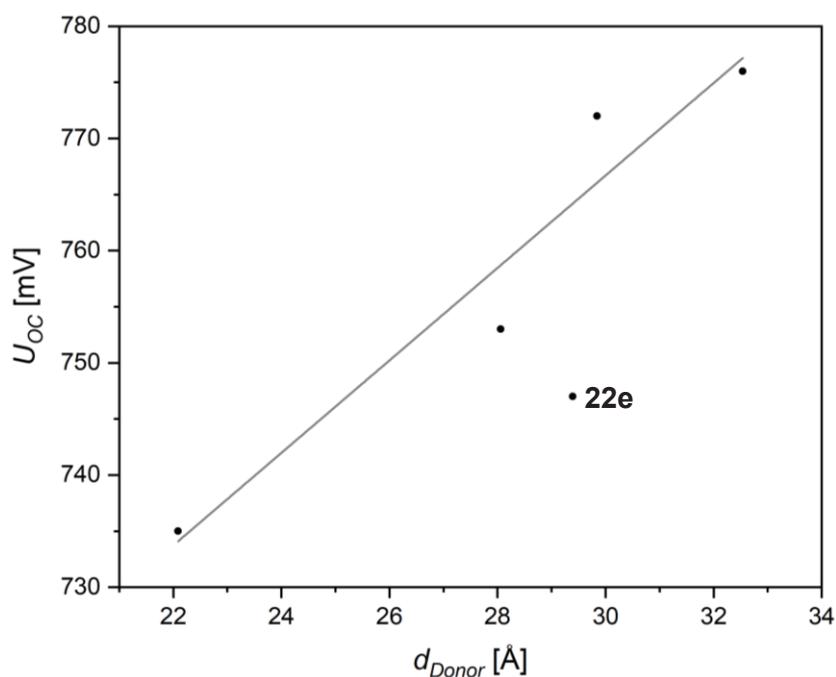
Auch die IPCE spiegelt den Zusammenhang zwischen der Kurzschlussstromdichte und der Absorption wider (Abbildung 114).



**Abbildung 114.** IPCE-Kurven von **22a** – **22f**.

Im Bereich der Absorption der Sensibilisatoren, die von der Untersuchung der photo-physikalischen Eigenschaften in Lösung (Abbildung 104 und Abbildung 105) abgeleitet wurde, wiesen die DSSC eine IPCE in der Größenordnung von etwa 40 – 50 % auf. Die DSSC basierend auf **22d**, mit der die größte Kurzschlussstromdichte erzielt wurde, erreichte bis zu einer Wellenlänge von etwa 560 nm überwiegend die höchste IPCE. Zudem war teilweise eine deutliche Verbreiterung der Absorption im Device zu erkennen. Zum Beispiel reichte die aus der IPCE zu schließende Absorption von **22f** im Device über Wellenlängen von 650 nm hinaus. In Dichlormethan-Lösungen lag die Absorptionskante noch bei etwa 600 nm. Die Ausbildung von *J*-Aggregaten könnte dies erklären.<sup>[43]</sup>

War die Schwankung der Leerlaufspannungen im Vergleich zur Schwankung der Kurzschlussstromdichten relativ gering, so war die Leerlaufspannung doch beispielsweise bei **22d** entscheidend Performance-limitierend. Mit der einerseits größten Kurzschlussstromdichte der Reihe, wies die auf **22d** basierte DSSC andererseits die kleinste Leerlaufspannung auf. Aus den optimierten Grundzustandsgeometrien wurde die Größe der Donor-Substituenten als Maß für die Fähigkeit, Rekombinationsreaktionen zu unterdrücken und damit die Leerlaufspannung zu steigern, abgeschätzt. Diese ungefähre Donorgröße korreliert mit der Leerlaufspannung und untermauert die Annahme, dass die räumliche Ausdehnung der Codonoren die Leerlaufspannung beeinflussen könnte (Abbildung 115).



**Abbildung 115.** Lineare Korrelation der Leerlaufspannung  $U_{OC}$  mit den aus den optimierten Grundzustandsgeometrien (B3LYP/6-311G\*\*, B3LYP/6-31G\*\* für **22b**) abgeschätzten Durchmessern der Donor-Substituenten  $d_{Donor}$  von **22a** – **22e** ( $r^2 = 0.9343$ ). Bei der Korrelation wurde **22e** wegen des vergleichsweise großen Unterschiedes in der Molekülstruktur nicht berücksichtigt. Der größte Abstand im Donor-Substituenten senkrecht zur Donor-Acceptor-Achse wurde jeweils als  $d_{Donor}$  festgelegt. Im Falle von **22a** und **22e** wurde als Ausgleich für die trunkierten Hexyl-Substituenten je 6.4 Å (ungefähre Länge von linearem *n*-Hexan, AM1-Geometrieoptimierung) hinzugerechnet.

### 3.3.6 Fazit zu den DSSC-Sensibilisatoren

Die Machbarkeitsstudie zur Anwendung von Dithieno[1,4]thiazinen in DSSC anhand von **17c**, **20d** und **21** zeigte, dass Dithieno[1,4]thiazine sehr wahrscheinlich nicht für die Konstruktion von effizienten DSSC geeignet sind. Zwar wurden erfolgreich funktionstüchtige Devices konstruiert, die aber unabhängig vom gewählten, teilweise stark unterschiedlichen Strukturmotiv außerordentlich niedrige PCEs aufwiesen. Vor diesem Hintergrund erscheint die Optimierung der Solarzellperformance durch eine Strukturoptimierung wenig erfolgversprechend. Dies gilt vermutlich sowohl für die *syn-syn* als auch für die *anti-anti* Isomere. Das erfolgversprechendste Strukturmotiv ist – sollten dennoch weitere Optimierungen angestrebt werden – das der *N*-Acceptoraryl-Dithieno[1,4]thiazine wie **17c**. Die photophysikalischen Eigenschaften der Dithieno[1,4]thiazine in Lösung sind zwar beispielsweise beim Vergleich mit Phenothiazinen vielversprechend, aber in Verbindung mit Dithieno[1,4]thiazinen scheinen verstärkt Prozesse aufzutreten, die die PCE signifikant mindern. Während die gesteigerte Elektronendichte der Dithieno[1,4]thiazine sich positiv in einer panchromatischen Absorption auswirkt, könnten die gleichzeitig kathodisch verschobenen Redoxpotentiale den DSSC-Zyklus stören. Es deutet sich eine ähnliche Limitierung wie bei Halbleiter-Solarzellen an, bei denen die Verringerung der Bandlücke zu keiner beliebigen Steigerung, unter Umständen sogar zu einem Rückgang der PCE führt (siehe Kapitel 3.3.1, Shockley-Queisser-Limit).

Die etablierten Ein-Topf-Sequenzen wurden erfolgreich zur Synthese von weiteren DSSC-Sensibilisatoren eingesetzt. Dabei eignen sich die Sequenzen hervorragend für eine effizientere und beschleunigte Umsetzung von Struktur-Designkonzepten für potente DSSC-Sensibilisatoren, die sich an überwiegend aufwändig synthetisierten Leitstrukturen aus der Literatur orientieren.<sup>[217]</sup> Anhand von sechs neuen Triphenylamin- und Phenothiazin basierten Sensibilisatoren **22** wurden systematisch Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mit dem Ergebnis herausgearbeitet, dass neben der Optimierung der Absorptionsintensität und -breite gleichzeitig die Optimierung des räumlichen Baus des Donor-Substituenten berücksichtigt werden muss. In der untersuchten Reihe kontrollierte die Absorption die PCE maßgeblich. Die höchste PCE (94 % von **N3**) wurde mit einer DSSC basierend auf dem vergleichsweise einfachen **22a** erreicht. Jedoch wurden auch mit Phenothiazin-Codonoren (Sensibilisatoren **22c** und **22d**) vielversprechende Kurzschlussstromdichten und Leerlaufspannungen erreicht. Aufbauend auf den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Klasse von Sensibilisatoren **22** könnten weitere, noch effizientere DSSC konstruiert werden, bei denen überdies eine schnelle und einfache Synthese durch die etablierten Ein-Topf-Sequenzen möglich sein sollte.

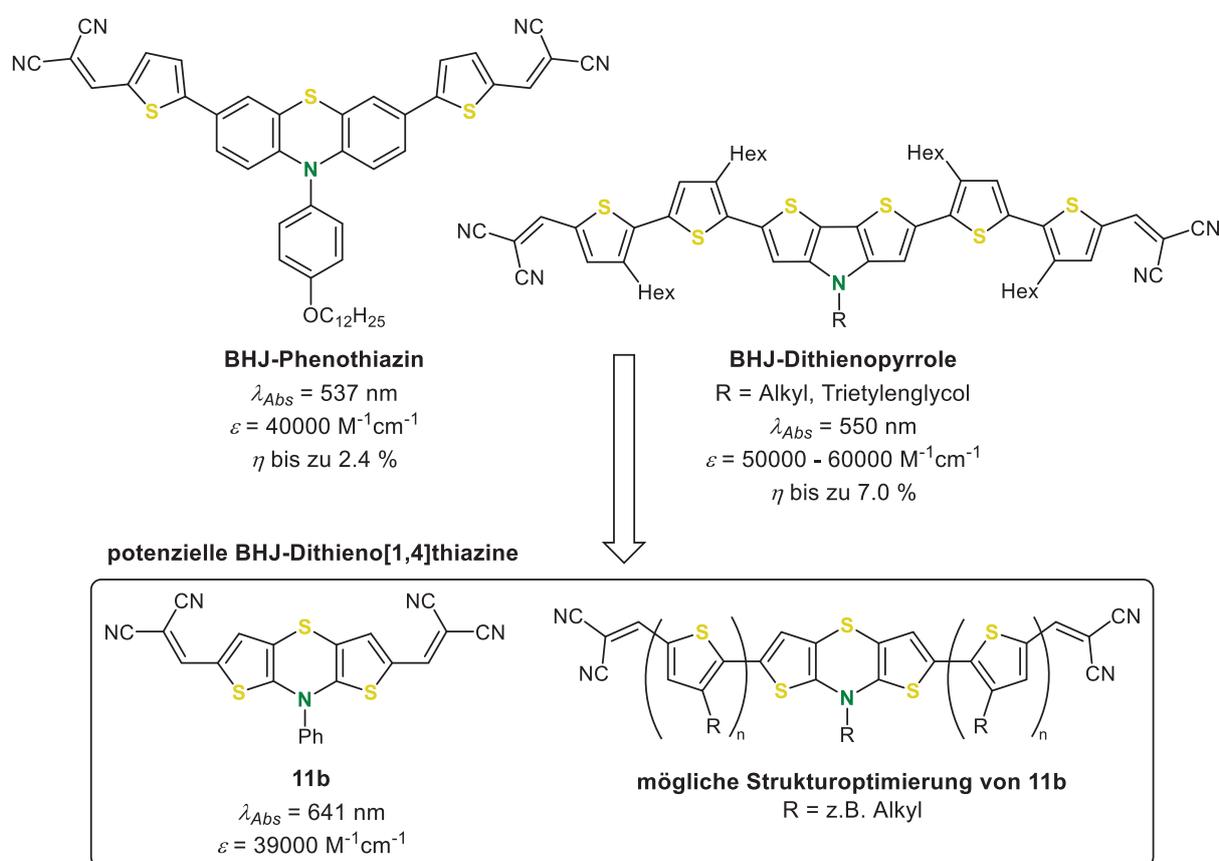
## 4. Ausblick

Die Dithieno[1,4]thiazine wurden hinsichtlich des Einsatzes als Donor in funktionellen Chromophoren intensiv untersucht. Von den dabei herausgearbeiteten photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften lassen sich einige potentielle Anwendungen ableiten, die zu weiterführenden vielversprechenden Untersuchungen motivieren.

Im jeweiligen Fazit zu den drei übergeordneten Themenbereichen, den Dithieno[1,4]thiazin-Isomeren (Kapitel 3.1), den funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen (Kapitel 3.2) und der Dithieno[1,4]thiazin-DSSC (Kapitel 3.3), werden die wichtigsten Kernaspekte, die schließlich in diesem Ausblick münden, zusammengefasst. Stets wurde neben der eingehenden Untersuchung der elektronischen Eigenschaften auch ein effizienter synthetischer Zugang zu den betrachteten Systemen realisiert, um eine weiterführende Untersuchung zu erleichtern. Im Folgenden sollen die Aspekte hervorgehoben werden, die als neue Anknüpfungspunkte zukünftiger Forschungen dienen könnten.

Die elektronischen Eigenschaften des Dithieno[1,4]thiazins hängen fundamental von der Anellierung von Thiazin und Thiophen ab. Insbesondere das *syn-syn* und das *anti-anti* Isomer eignen sich als sehr starke Donoren, die das Phenothiazin hinsichtlich der Donorstärke weit übertreffen, wie ihre Elektronenstruktur nahelegt. Die Funktionalisierung der  $\alpha$ -Thiophen-Positionen der *syn-syn* und *anti-anti* Isomere kann zur Synthese von direkten Phenothiazin-Analoga ausgenutzt werden. Folglich könnten diese beiden Isomeren Phenothiazine in seinen Anwendungen ersetzen, um die Eigenschaften zu optimieren oder sogar neue zu erzeugen, ohne große Strukturänderung vornehmen zu müssen. Ein Weg, die Eigenschaften zu optimieren, ist stets die Funktionalisierung. Der Benzo-Thieno-Austausch stellt nun einen neuen Diversitätspunkt dar, der für die Optimierung der Eigenschaften von Phenothiazinen herangezogen werden kann. Einen weiteren Diversitätspunkt stellt darüber hinaus die Anellierung dar, denn die elektronischen Eigenschaften der *syn-syn* und *anti-anti* Isomere unterscheiden sich wiederum, auch wenn sich die Elektronenstruktur grundsätzlich beim Benzo-Thieno-Austausch in dieselbe Richtung ändert. Die *anti-anti* Isomere sind noch stärkere Donoren und stabilisieren Radikalkationen noch effektiver als die *syn-syn* Isomere. Ihre Ausbildung von stark konjugierten Donor-Acceptor Systemen macht sie noch mehr als die *syn-syn* Isomere zu potentiellen Kandidaten für den Einsatz in Bereichen, bei denen eine intensive und panchromatische Absorption angestrebt wird. Wurden mit DSSC, zumindest beim Einsatz von Standard-Devices, mit Dithieno[1,4]thiazinen bislang keine großen Erfolge erzielt, könnte die bulk-heterojunction (BHJ) eine erfolgversprechendere Solarzell-Technik darstellen. Das *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazin **11b** bietet einige Eigenschaften, die eine Testung in einer BHJ nahelegen. Nicht nur die intensivere und weiter bathochrom verschobene Absorption von **11b** im Vergleich zu ähnlichen Phenothiazinen,<sup>[44]</sup> die bereits in der Donorschicht von BHJs zum

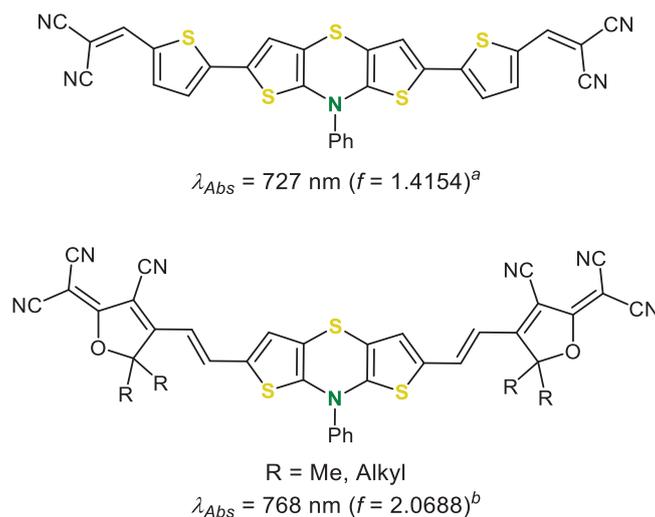
Einsatz kamen, versprechen optimierte BHJ-Effizienzen. Dabei ist zu beachten, dass wegen der sehr hohen Donorstärke der Dithieno[1,4]thiazine bereits die Absorptionsenergien von weitaus ausgedehnteren konjugierten  $\pi$ -Systemen unterboten werden. Zum Beispiel ist die Absorption von Dithienopyrrol-Thiophen-Oligomeren weit hypsochrom gegenüber **11b** verschoben.<sup>[164]</sup> Dithienopyrrole sind neben den Phenothiazinen weitere Kongenere der Dithieno[1,4]thiazine, bei denen in Hinblick auf die BHJ der Austausch gegen Dithieno[1,4]thiazine zu einer Optimierung der Eigenschaften führen könnte. Auf Basis von Dithienopyrrolen wurden effiziente BHJs konstruiert.<sup>[164]</sup> Inspiriert von deren Struktur könnten weitere Dithieno[1,4]thiazin-basierte Chromophore für den Einsatz in der aktiven Schicht von BHJs synthetisiert und untersucht werden (Abbildung 116).



**Abbildung 116.** Dithieno[1,4]thiazine für den Einsatz in der aktiven Schicht einer BHJ – Strukturverwandte Phenothiazine<sup>[44]</sup> und Dithienopyrrole<sup>[164]</sup> als Vorbild für die Untersuchung von **11b** und mögliche weitergehende Strukturoptimierungen.

Der höhere Grad der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in Dithieno[1,4]thiazinen im Vergleich zu Phenothiazinen könnte eine bessere Ladungsträgerbeweglichkeit zur Folge haben, die die BHJ-Effizienz häufig limitiert.<sup>[234]</sup> Die nahezu planare Molekülgeometrie von **11b** könnte zudem intermolekulare Wechselwirkungen begünstigen und damit einen effizienteren Ladungstransport ermöglichen. Dazu sollten begleitende Kristallstrukturanalysen und Leitfähigkeits-

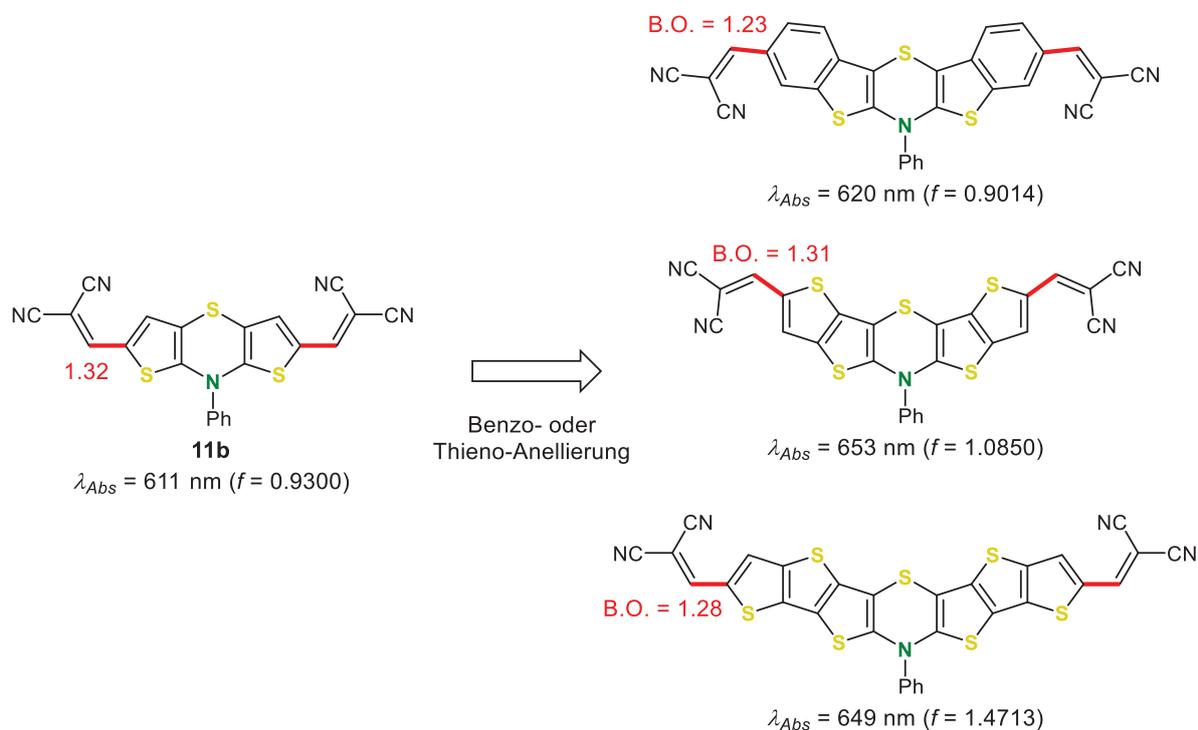
messungen durchgeführt werden. Darüber hinaus sollten die Acceptoren variiert werden, um die elektronischen Eigenschaften weiter zu optimieren. Da schon **11b** eine sehr weit bathochrom verschobene Absorption aufweist, ist mit der Einführung von stärkeren Acceptoren oder der Einführung von  $\pi$ -Spacern die Induktion einer intensiven NIR-Absorption denkbar. Quantenchemische Berechnungen ausgewählter *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine mit zusätzlichen Thiophen-Spacern oder einem Furan-basierten Trinitril-Acceptor stützen diese Vermutung (Abbildung 117).



**Abbildung 117.** Strukturvorschläge für intensiv im NIR absorbierende Dithieno[1,4]thiazine und deren berechnete längstwellige Absorption  $\lambda_{Abs}$  (a: PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b: R = Me, PBE0/6-31G, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

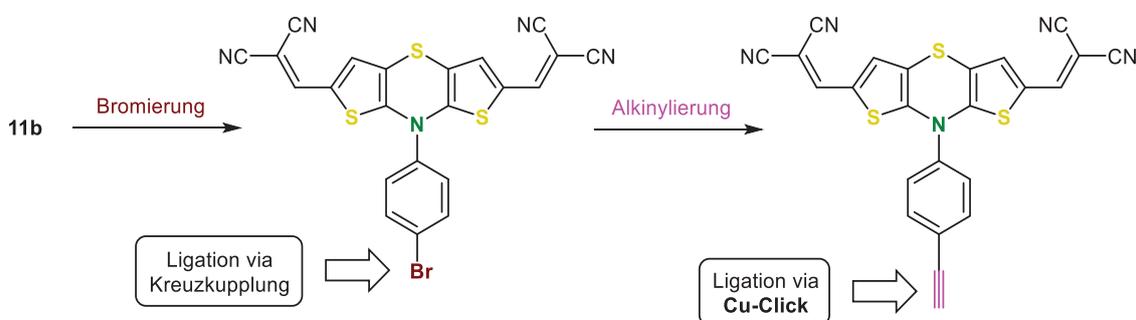
Für die gezielte, eigenschaftsorientierte Auswahl von Acceptor-Substituenten können die entwickelten DFT-gestützten Vorhersagemodelle eingesetzt werden. Unter anderem können für 2,6-funktionalisierte *syn-syn* und *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine die Stokes-Verschiebungen und die Änderung des Dipolmomentes zwischen Grund- und angeregtem Zustand mit einfachen Geometrieoptimierungen des Grundzustandes abgeschätzt werden. Eine solche NIR-Absorption könnte vorteilhaft für den Einsatz in BHJs sein, denn die Konstruktion von effizienten Tandem-Solarzellen<sup>[235]</sup> wäre somit denkbar. Dabei würden die Dithieno[1,4]thiazin-NIR-Absorber in den unteren Solarzellschichten zum Einsatz kommen und zur Steigerung der Lichtausbeute beitragen. Auch für transparente Organische Solarzellen,<sup>[236]</sup> mit denen eine unauffällige Stromerzeugung, z.B. in Fenstern, realisiert werden könnte, wären solche NIR-Absorber interessant. Für die Variation der Acceptoren sollte aber zunächst die Löslichkeit gesteigert werden, die bislang limitierend war. Dafür bietet sich zum Beispiel die Einführung von langkettigen, verzweigten Alkylsubstituenten an, mit denen die Synthese von Dithieno[1,4]thiazin-Polymeren realisiert werden konnte.<sup>[112]</sup> Über einzelne Acceptoren oder  $\pi$ -Spacer könnten zudem Löslichkeitsvermittler eingeführt werden (vgl. Abbildung 116 und Abbildung 117).

Anstatt weitere  $\pi$ -Spacer einzuführen, könnten die photophysikalischen Eigenschaften sowie möglicherweise die intermolekularen Wechselwirkungen<sup>[49]</sup> auch mit der Anellierung weiterer Thiophene optimiert werden. Dabei sollte die *anti*-Anellierung beibehalten werden, um eine optimale Konjugation zu ermöglichen. Quantenchemische Berechnungen von hypothetischen Derivaten von **11b**, die durch Benzo- und Thieno-Anellierung erzeugt werden, zeigen dies (Abbildung 118). Während eine zusätzliche Benzo-Anellierung nur in einer geringen bathochromen Verschiebung und sogar in einer weniger intensiven Absorption als von **11b** resultiert, verursacht eine zusätzliche Thieno-Anellierung eine deutliche bathochrome Verschiebung und eine Intensivierung der Absorption. Werden darüber hinaus weitere Thieno-Anellierungen vorgenommen, ergeben die Berechnungen keine signifikante Verschiebung der Absorptionsenergie mehr, aber die Absorption verschiebt sich deutlich hyperchrom. Vermutlich stört die Benzo-Anellierung die Konjugation und damit die Ausbildung des *push-pull*-Systems, worauf auch die Bindungsordnungen der Thiophen-Acceptor-Bindungen hindeuten. Folglich sollten sich Studien, die auf die bathochrome Verschiebung und Intensivierung der Absorption abzielen, eher auf Thieno-Anellierungen konzentrieren. Im Gegensatz zu der Einführung von rotierbaren Thiophen-Spacern (vgl. Abbildung 117) könnten sich diese starrereren  $\pi$ -Systeme positiv auf die Fluoreszenzquantenausbeuten auswirken.



**Abbildung 118.** Theoretische Studie des Einflusses von zusätzlichen Benzo- und Thieno-Anellierungen auf die längstwellige Absorption  $\lambda_{Abs}$  von **11b**. Von **11b** ist für eine optimale Vergleichbarkeit ebenfalls die berechnete Absorption angegeben (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Die Bindungsordnungen B.O. (rot) der Thiophen-Acceptor-Bindungen wurden mithilfe des Programms Multiwfn aus den Daten der Geometrieoptimierungen extrahiert.<sup>[88]</sup>

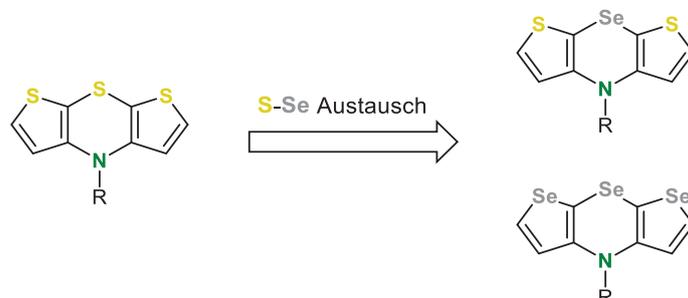
Nicht nur die Absorption, sondern auch die Emission der Dithieno[1,4]thiazine bietet ein breites Anwendungspotential. Da die Acceptor-substituierten *anti-anti* Isomere redoxaktiv sind und sich gleichzeitig durch eine intensive Fluoreszenz auszeichnen, die im Falle von **11b** sogar im NIR liegt, könnten die *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine möglicherweise in OLED eingesetzt werden. Die Besonderheit der intensiven NIR-Emission von **11b** könnte ebenfalls durch die Variation der Acceptoren noch weiter optimiert werden. Intensive NIR-Emitter sind zum Beispiel für bildgebende Verfahren in der Biologie relevant.<sup>[178]</sup> Dazu wäre ein Derivat von **11b** erstrebenswert, das über eine Ligationsfunktionalität verfügt, mit der eine verlässliche und vielseitige Anbindung ermöglicht wird. Die Cu-Click-Reaktion (kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition) wird hierfür mit großen Erfolg bereits angewendet.<sup>[237]</sup> Die Bromierung und anschließende Alkinylierung von **11b** sollte ein entsprechendes Alkin zugänglich machen, das via Cu-Click-Reaktion beliebig weiter funktionalisiert werden könnte (Schema 71).



**Schema 71.** Mögliche Synthese von Dithieno[1,4]thiazin NIR-Emittern mit Ligationsfunktionalitäten für biologische Anwendungen oder weitere Funktionalisierungen.

Die Acceptor-substituierten *syn-syn* Isomere zeichneten sich im Vergleich zu den *anti-anti* Isomeren zwar durch signifikant kleinere Fluoreszenzquantenausbeuten aus, aber dennoch könnten sie sich zur Entwicklung von TADF-Emittern<sup>[105]</sup> eignen. Wegen ihres intrinsisch höheren Charge-Transfer-Charakters könnte vermutlich eine Minimierung der Energiedifferenz zwischen den Singulett- und Triplettzuständen leichter als bei den *anti-anti* Isomeren realisiert werden. Außerdem wurde auf Basis der Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften für die *syn-syn* Isomere ein schnelleres *intersystem crossing* vermutet, was den TADF-Prozess begünstigte. Die Vermutungen zum *intersystem crossing* sollten beispielsweise anhand von zeitaufgelöster Spektroskopie tiefergehend überprüft werden. Auch das *exo-exo* Isomer könnte für die Entwicklung von TADF-Emittern genutzt werden (für eine eingehendere Diskussion, siehe Kapitel 3.1.5.5 und Abbildung 43). Zur Beeinflussung des *intersystem crossings* könnten die Dithieno[1,4]thiazine zu den Dithieno[1,4]selenazinen oder den Diselenopheno[1,4]selenazinen durch den Austausch der Schwefelatome durch Selenatome weiterentwickelt werden (Abbildung 119). Vom elektronenreicheren Selen ist nicht nur eine Steigerung der Spin-Bahn-Kopplung

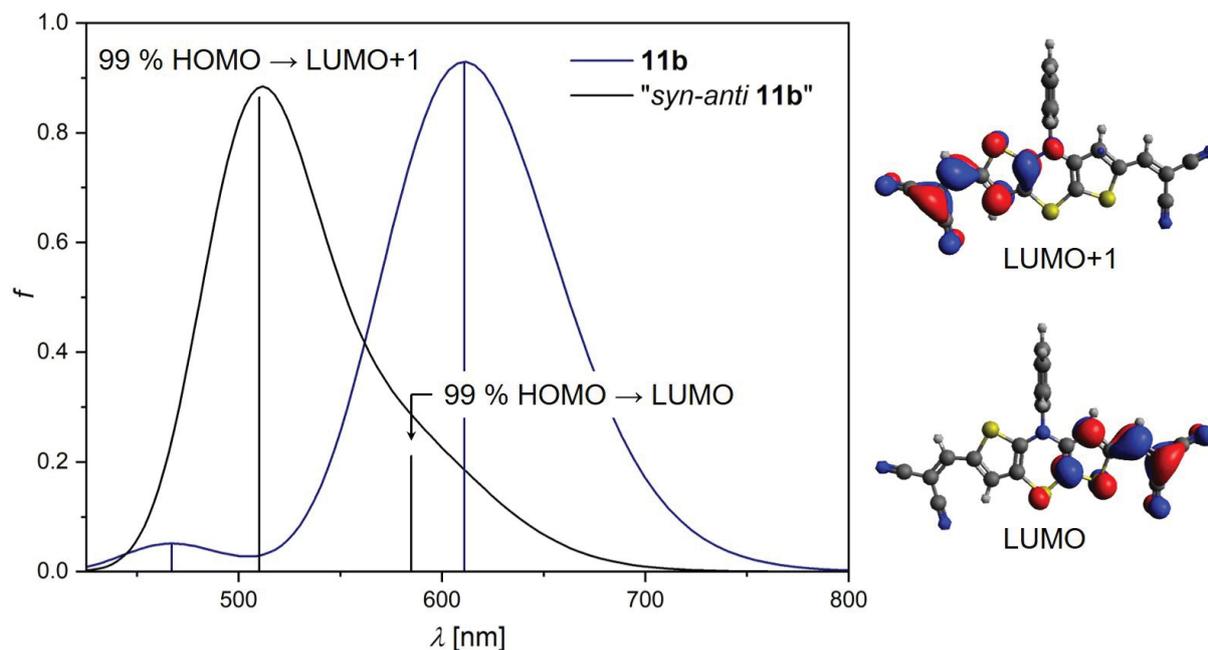
(Schweratomeffekt), sondern auch eine zusätzliche Steigerung der Polarisierbarkeit und Herabsenkung der Redoxpotentiale zu erwarten. Diese Selenazine sind mit den in dieser Arbeit entwickelten Synthesen (siehe Kapitel 3.1.3) vermutlich zugänglich, wenn statt Thiophen Selenophen und statt Schwefel Selen eingesetzt werden würde.



**Abbildung 119.** Mögliche Weiterentwicklung der Dithieno[1,4]thiazine zu den Dithieno[1,4]selenazinen und den Diselenopheno[1,4]selenazinen durch den Austausch der Schwefelatome durch Selenatome am Beispiel der *syn-syn* Isomere.

Die Photoredoxkatalyse ist ein weiteres Anwendungsfeld für Dithieno[1,4]thiazine. Als metallfreie Photoredoxkatalysatoren mit großen Reduktionspotentialen wurden bereits Phenothiazine eingesetzt. Von den elektronenreicheren Dithieno[1,4]thiazinen sind noch größere Reduktionspotentiale zu erwarten.<sup>[238-240]</sup> Sollten bei den *syn-syn* Isomeren wegen des *intersystem crossings* tatsächlich Tripletzustände eine Rolle spielen, dann könnten sich diese aufgrund ihrer Langlebigkeit positiv auf die Photoredoxkatalyse auswirken.

Wie bereits bei den *exo-exo* Isomeren angedeutet, bieten neben den *syn-syn* und den *exo-exo* Isomeren die übrigen Isomere ebenfalls Anwendungspotential. Über die Anellierung kann die Donorstärke je nach Bedarf eingestellt werden. Für das *syn-anti* und das *anti-exo* Isomer muss eine effiziente Synthese gefunden werden. Besonders die Synthese des *syn-anti* Isomers erscheint attraktiv, denn quantenchemische Berechnungen weisen dieses als das Isomer mit dem niedrigsten Redoxpotential aus. Außerdem könnte mit dem *syn-anti* Isomer eher eine panchromatische Absorption erreicht werden. Durch die Desymmetrisierung entsteht laut quantenchemischen Berechnungen an einem *syn-anti* Isomer von **11b** ein zusätzlicher langwelliger Übergang, der zu einer verbreiterten Absorption führt. Die Ausbildung von solchen *syn*- und *anti*-Subchromophoren in 2,6-Diacceptor-substituierten *syn-anti* Dithieno[1,4]thiazinen vergrößert die adressierbaren photophysikalischen Eigenschaften vermutlich beträchtlich (Abbildung 120).



**Abbildung 120.** Quantenchemische Berechnungen zur ersten Einschätzung der photophysikalischen Eigenschaften von Acceptor-substituierten *syn-anti* Isomeren (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Der hinzukommende intensive HOMO-LUMO+1-Übergang führt zu einer eher panchromatischen Absorption im Vergleich zum isomeren **11b**. Die Koeffizientendichteverteilungen der LUMO und LUMO+1 des *syn-anti* Isomers (rechts, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.) sprechen für die Ausbildung von einem *syn*- und einem *anti*-Subchromophor.

Für die schnelle und effiziente Synthese von funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen eignen sich die entwickelten Ein-Topf-Sequenzen, die *LiForK*, *SLiForK* und *SLiBS*. Die Weiterentwicklung dieser Sequenzen und der bisher nur wenig untersuchten *BuLiForK*- und *SLiForW*-Sequenzen könnte darüber hinaus den Zugang zu vielen weiteren funktionellen  $\pi$ -Systemen bieten. Dazu könnte das Substratspektrum der *in situ* Lithiierung von Thiophenen auf weitere Heterocyclen oder halogenierte Aromaten ausgedehnt werden. Der Grundstein für die diversitätsorientierte Synthese von Substanzbibliotheken von  $\pi$ -Systemen ist gelegt. Es steht ein umfangreicher Werkzeugkasten voller vielseitiger, schneller und effizienter Methoden zur Verfügung.

## 5. Anhang

### 5.1 Daten der via DFT berechneten Redoxpotentiale

Im Folgenden sind alle aus den DFT-Berechnungen abgeleiteten Größen aufgelistet, mit denen die Redoxpotentiale nach Gleichung 7 berechnet wurden (Tabelle 36, Tabelle 37 und Tabelle 38).

**Tabelle 36.** Berechnete Redoxpotentiale  $E_{0,ber.}^{0/+1}$  für die erste Oxidation, zugehörige freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G_{redox}$  und freie Solvatationsenthalpien  $\Delta G_{solv}$  für die Isomere **1** (0) und Radikalkationen **1<sup>+</sup>** (ox) sowie für Phenothiazin **2** (uB3LYP/6-311G\*, SMD CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

	$\Delta G_{redox}(\text{Gas})$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(0)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(\text{ox})$ [kcal/mol]	$\Delta G_{redox}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [kcal/mol]	$E_{0,ber.}^{0/+1}$ vs. Vakuum [V]
<b>1a</b>	139.5717	-13.8269	-46.9969	106.4017	4.6171
<b>1b</b>	139.1470	-14.0744	-47.1777	106.0438	4.6016
<b>1c</b>	139.0475	-14.3124	-47.2253	106.1346	4.6055
<b>1d</b>	143.2299	-13.9738	-47.4246	109.7792	4.7637
<b>1e</b>	143.9494	-13.6044	-47.2048	110.3491	4.7884
<b>1f</b>	149.8857	-13.4911	-47.4498	115.9270	5.0304
<b>2</b>	146.3447	-16.0244	-49.2330	113.1361	4.9093

**Tabelle 37.** Berechnete Redoxpotentiale  $E_{0,ber.}^{0/+1}$  für die erste Oxidation, zugehörige freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G_{redox}$  und freie Solvatationsenthalpien  $\Delta G_{solv}$  von **11**, **13**, **15** und **16** und **12** (0) und von den entsprechenden Radikalkationen (+1) (uB3LYP/6-311G\*, SMD CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

	$\Delta G_{redox}(\text{Gas})$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(0)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(+1)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{redox}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [kcal/mol]	$E_{0,ber.}^{0/+1}$ vs. Vakuum [V]
<b>11a</b>	160.5927	-25.2716	-64.8558	121.0085	5.2509
<b>11b</b>	160.1807	-26.1862	-64.3391	122.1807	5.3018
<b>12</b>	165.8539	-27.3339	-68.3648	124.8231	5.4165
<b>13a</b>	143.6312	-27.6796	-62.6710	108.6398	4.7142
<b>13b</b>	143.2015	-28.4902	-63.0470	108.6446	4.7144
<b>13c</b>	127.0476	-24.8798	-50.1533	102.0476	4.4282

**Fortsetzung Tabelle 37.** Berechnete Redoxpotentiale  $E_{0,ber.}^{0/+1}$  für die erste Oxidation, zugehörige freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G_{redox}$  und freie Solvatationsenthalpien  $\Delta G_{solv}$  von **11**, **13**, **15** und **16** und **12** (0) und von den entsprechenden Radikalkationen (+1) (uB3LYP/6-311G\*, SMD CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

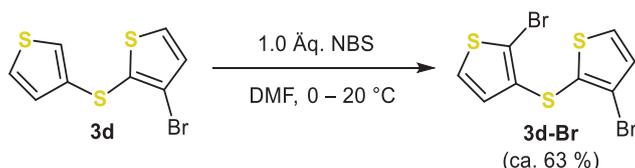
	$\Delta G_{redox}(\text{Gas})$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(0)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(+1)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{redox}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [kcal/mol]	$E_{0,ber.}^{0/+1}$ vs. Vakuum [V]
<b>13d</b>	126.3086	-24.8821	-50.6263	100.5644	4.3638
<b>15</b>	133.0030	-34.6661	-61.1221	106.5470	4.6234
<b>16a</b>	126.3964	-25.8575	-49.3964	102.4405	4.4452
<b>16b</b>	125.1691	-26.1733	-50.2773	101.0651	4.3855
<b>16d</b>	133.9010	-26.6831	-56.4543	104.1297	4.5185

**Tabelle 38.** Berechnete Redoxpotentiale  $E_{0,ber.}^{+1/+2}$  für die Zweitoxidation, zugehörige freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G_{redox}$  der Oxidation der Radikalkationen zu den Dikationen und freie Solvatationsenthalpien  $\Delta G_{solv}$  der Radikalkationen (+1) und der Dikationen (+2) von **11**, **13**, **15**, **16** und **12** (uB3LYP/6-311G\*, SMD CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

	$\Delta G_{redox}(\text{Gas})$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(+1)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{solv}(+2)$ [kcal/mol]	$\Delta G_{redox}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [kcal/mol]	$E_{0,ber.}^{+1/+2}$ vs. Vakuum [V]
<b>11a</b>	247.3976	-64.8558	-161.2460	151.3976	6.5696
<b>11b</b>	245.6212	-64.3391	-159.041	150.9188	6.5488
<b>12</b>	249.6894	-68.3648	-165.0930	152.9261	6.6375
<b>13a</b>	228.1522	-62.6710	-151.2974	139.1522	6.0382
<b>13b</b>	223.9806	-63.0470	-151.1170	135.9105	5.8976
<b>13c</b>	206.0458	-50.1533	-127.4740	128.7249	5.5858
<b>13d</b>	200.8855	-50.6263	-127.5750	123.9366	5.3780
<b>15</b>	196.5819	-61.1221	-133.8270	123.8765	5.3754
<b>16a</b>	209.4998	-49.8134	-129.0320	130.2812	5.6533
<b>16b</b>	205.8891	-50.2773	-129.3780	126.7883	5.5017
<b>16d</b>	212.3339	-56.4543	-139.4890	129.2992	5.6107

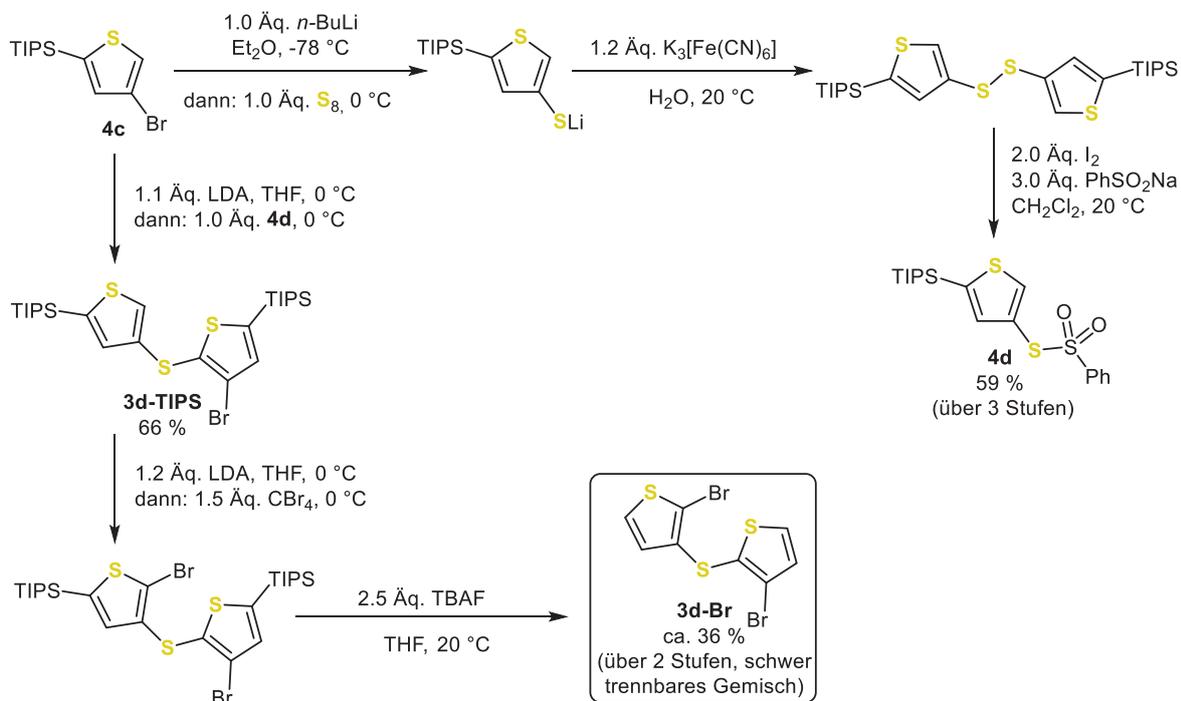
## 5.2 Versuche zur Synthese des *syn-anti* Dithieno[1,4]thiazins **1b**

Das unsymmetrische Dithienylsulfid **3d** sollte zunächst nach der erfolgreich erprobten Methode (siehe Kapitel 3.1.3) synthetisiert werden. Es wurde allerdings nur eine sehr geringe Ausbeute von 9 % isoliert (Schema 15). Für die Bromierung von **3d** mit NBS wurden ähnliche Reaktionsbedingungen wie für die Iodierung von **3a** mit NIS (Schema 16) gewählt, um eine unerwünschte Überhalogenierung der erwartungsgemäß in elektrophilen aromatischen Substitutionen ( $S_EAr$ ) sehr reaktiven Dithienylsulfide zu minimieren. Allerdings wurden stets chromatographisch nicht vollständig trennbare Gemische mit einigen Nebenprodukten durch die offensichtlich unselektive Halogenierung erhalten (Schema 72).



**Schema 72.** Unselektive Bromierung von **3d**.

Daher wurde der Reaktionstyp für die Halogenierung gewechselt. Statt via  $S_EAr$  sollte die Bromierung durch Lithieren und elektrophile Abfangreaktion erreicht werden (Schema 73).



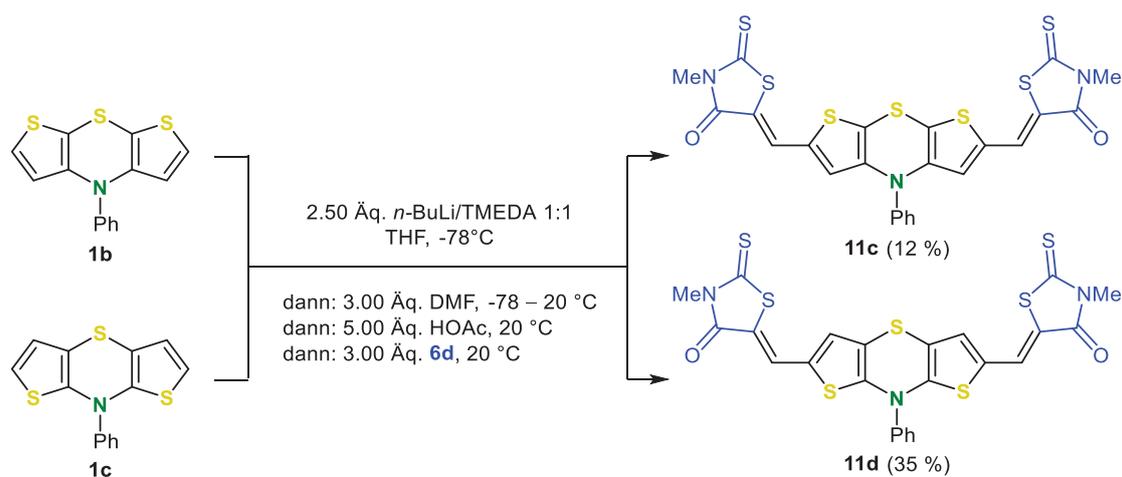
**Schema 73.** Angestrebte Mehrstufensynthese von **3d-Br**.

Ausgehend von (4-Bromthiophen-2-yl)triisopropylsilan (**4c**) (siehe Kapitel 6.7 für die Synthese) wurde eine mehrstufige divergente Synthese von **3d-Br** entwickelt. Das S-(5-(Triisopropyl-

silyl)thiophen-3-yl)benzolsulfonthiolat (**4d**) wurde in Anlehnung an bekannte Vorschriften synthetisiert.<sup>[73,241]</sup> Mit diesem sehr aufwändigen Vorgehen konnte das Trennproblem aber letztlich ebenfalls nicht gelöst werden und somit konnte **3d-Br** bislang nicht in ausreichender Reinheit erhalten werden. Die Bromierung war trotz des Überschusses an LDA und Tetrabrommethan nicht vollständig. Durch eine Optimierung der Halogenierung des Intermediats **3d-TIPS** könnte ein Zugang zum reinen 2,3-Dithienylsulfid **3d-Br** möglicherweise erlangt werden.

### 5.3 Weitere Versuche zur 2,6-Diacceptor-Funktionalisierung der Dithieno[1,4]thiazine

Bei der 2,6-Difunktionalisierung der *syn-syn* und der *anti-anti* Dithieno[1,4]thiazine mit der *LiForK*-Sequenz wurden neben Malononitril (**6a**) weitere Acceptor-Komponenten erprobt (Schema 74). Die Isolierung der 2,6-Diacceptor-substituierten Dithieno[1,4]thiazine **11c** und **11d** war vermutlich wegen der im Vergleich zu **11a** und **11b** verringerten Löslichkeit erschwert. Damit einher gingen die vergleichsweise niedrigen Ausbeuten und eine für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften hinreichende Reinigung war erfolglos.



**Schema 74.** Verwendung von *N*-Methylrhodanin (**6d**) als Acceptor-Komponente bei der Funktionalisierung der Dithieno[1,4]thiazine **1b** und **1c** via *LiForK*.

Auch bei einer schrittweisen Synthese mit einer Isolierung des Aldehyd-Intermediates war die Reinigung nicht erfolgreich. Dieselben Schwierigkeiten ergaben sich konsequenterweise bei der Synthese von funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen mit noch ausgedehnteren  $\pi$ -Systemen wie **11e** (Abbildung 121).



**Abbildung 121.** Dithieno[1,4]thiazin-Acceptor-Konjugat **11e**.

Eine grundsätzliche Machbarkeit von Dithieno[1,4]thiazin-Acceptor-Konjugaten mit alternativen Acceptoren und ausgedehnteren  $\pi$ -Systemen konnte demonstriert werden. Durch die Einführung von löslichkeitsvermittelnden Gruppen könnten diese in Bezug auf die elektronischen Eigenschaften hochinteressanten Systeme wahrscheinlich mit besseren Ausbeuten und höherer Reinheit erhalten werden.

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Angaben zu Versuchsbedingungen und Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Stickstoffatmosphäre sowie unter Verwendung der Septum- und Spritzentechnik durchgeführt. Falls getrocknete Lösemittel verwendet wurden, wurden diese der Lösemitteltrocknungsanlage MB-SPS 800 (M. Braun) entnommen. Toluol wurde frisch nach Standardvorschrift unter Stickstoffatmosphäre mit Natrium/Benzophenon destilliert. Die Reaktionstemperatur wurde bei Reaktionen, die nicht bei der Umgebungstemperatur geführt wurden, mit auf die angegebenen Temperaturen vorgeheizten Silikonölbädern oder Kühlbädern (Eis/Wasser für 0 °C bzw. Trockeneis/Isopropanol für -78 °C) eingestellt.

Die Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel M60 (mesh 230 – 400, Macherey-Nagel, Düren). Die säulenchromatographischen Trennungen wurden mit der Flash-Technik durchgeführt (Überdruck von ca. 2 bar Druckluft). Für die Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (60 F<sub>254</sub> Merck) verwendet. Die Auswertung erfolgte unter UV-Licht ( $\lambda = 254$  und 356 nm) und Anfärben mit Iod.

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von ABCR, ACROS, Alfa Aesar, Fluorochem, Macherey-Nagel, Merck, Roth, Sigma Aldrich und VWR erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und DEPT-135-NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 293 K auf den Geräten Bruker Avance III 600 (600 MHz), Bruker Avance DRX 500 (500 MHz) sowie Bruker Avance III 300 (300 MHz) aufgenommen. Schwerlösliche Verbindungen wurden zur Steigerung der Löslichkeit bei erhöhter Temperatur gemessen. Als Lösungsmittel dienten Aceton-d<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO-d<sub>6</sub> und THF-d<sub>8</sub>. Als interner Standard wurde bei der Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren das Restprotonensignal der entsprechenden Lösungsmittel gelockt (Aceton-d<sub>6</sub>,  $\delta_H$  2.04,  $\delta_C$  29.84, 206.26; CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_H$  7.26,  $\delta_C$  77.16; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta_H$  5.32,  $\delta_C$  54.00; DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta_H$  2.50,  $\delta_C$  39.52; THF-d<sub>8</sub>,  $\delta_H$  1.73, 3.58,  $\delta_C$  25.37, 67.57). Die Spinmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett, dd: Dublett von Dublett; ddd: Dublett von Dublett von Dublett; dt: Dublett eines Triplets; t: Triplet und m: Multiplett. Die quartären Kohlenstoffkerne (C<sub>quart</sub>) sowie die Kohlenstoffkerne der Methin- (CH), Methylen- (CH<sub>2</sub>) und Methylgruppen (CH<sub>3</sub>) wurden anhand von DEPT-135-Spektren zugeordnet.

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden auf dem Gerät Büchi B545 gemessen.

Die EI-Massenspektren wurden auf dem Tripel-Quadrupol Massenspektrometer TSQ 7000 (Finnigan MAT) gemessen. Angegeben sind alle Peaks mit einer Intensität > 10 % des Basispeaks, der Molpeak und eventuell charakteristische Fragmentpeaks mit einer Intensität < 10 %. Die ESI-Massenspektren wurden auf dem Ion-Trap-API Massenspektrometer

Finnigan LCQ Deca (Thermo Quest), die HR-ESI-Massenspektren auf dem UHR-QTOF maXis 4G Massenspektrometer (Bruker Daltonics) und die MALDI-TOF-Massenspektren auf dem Gerät UltrafleXtreme (Bruker Daltonics) gemessen.

IR-Spektren wurden auf dem Gerät IRAffinity-1 (Shimadzu) gemessen (Einfachreflexions-ATR-Einheit mit Diamant ATR-Kristall, Wellenzahlbereich: 4000 – 600  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Intensitäten der Absorptionsbanden sind als s (stark), m (mittel) und w (schwach) angegeben.

Die Elementaranalysen wurden auf dem Perkin Elmer Series II Analyser 2400 im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität gemessen.

Die UV/vis-Spektren wurden in Dichlormethan (HPLC grade) bei 293 K auf dem Gerät Perkin Elmer UV/vis/NIR Lambda 19 gemessen. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  wurden Absorptionmessungen bei fünf verschiedenen Konzentrationen vorgenommen und auf die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes geachtet (lineare Korrelation, Konzentrationsbereich  $\approx 10^{-5}$  M). Die Fluoreszenzspektren wurden in Dichlormethan (HPLC grade) bei 293 K auf dem Gerät Perkin Elmer LS55 aufgenommen. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$  wurde die Relativmethode<sup>[93]</sup> angewendet und Messungen bei fünf verschiedenen Konzentrationen (Konzentrationsbereich  $\approx 10^{-6}$  M) vorgenommen. Als Fluoreszenzstandards kamen Nilblau A Perchlorat in Methanol ( $\lambda_{exc} = 626$  nm,  $\Phi_F = 0.21$ ,<sup>[170]</sup> für die Verbindungen **11a**, **11b** und **15**), 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) in Methanol ( $\lambda_{exc} = 492$  nm,  $\Phi_F = 0.43$ ,<sup>[171]</sup> für die Verbindungen **12**, **13a**, **13b**, **16a**, **16b** und **16d**) und Coumarin 153 in Ethanol ( $\lambda_{exc} = 422$  nm,  $\Phi_F = 0.38$ ,<sup>[94]</sup> für die Verbindungen **1c**, **13c** und **13d**) zum Einsatz.

Die cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten bei 298 K in einer kleinvolumigen Zelle (3.0 mL) mit einer Dreielektrodenanordnung. Als Potentiostat/Galvanostat diente das Gerät 263A des Herstellers E&G Princeton Applied Research, das mit der Software PowerSuite Revision 2.12.1 desselben Herstellers bedient wurde. Es wurden eine Platin-Arbeits Elektrode (2 mm Platinscheibe), eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M NaCl-Lösung) und eine Platindraht-Gegenelektrode verwendet. Als Elektrolyt wurde eine mit Argon entgaste Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat-Lösung (1 M in trockenem Dichlormethan) verwendet. Als interner Standard wurde Decamethylferrocen ( $\text{FeCp}^*_2$ ) eingesetzt.<sup>[84]</sup> Durch eine Messung gegen Ferrocen ( $\text{FeCp}_2$ ,  $E_0^{0/+1} = 450$  mV<sup>[85-86]</sup>) wurde das Redoxpotential auf -95 mV festgelegt.<sup>[47]</sup> Stets wurde bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$  gemessen ( $v = 100, 250, 500$  und  $1000$  mV/s). Falls eine Auswertung der Cyclovoltammogramme durch ein direktes Ablesen der Peakpotentiale zu ungenau war, wurde mithilfe des Condecon Programms eine Convolution-Dekonvolution durchgeführt, wodurch eine exaktere Bestimmung der Peakpotentiale möglich war.

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden auf dem HPC-Cluster Ivybridge des Zentrums für Informations- und Medientechnologie (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit

dem Programmpaket Gaussian 09<sup>[67]</sup> ausgeführt. Es wurden die Methoden der Dichtefunktional-Theorie angewendet. Die optimierten Molekülgeometrien wurden durch Frequenzanalysen auf das Vorliegen von Minimumstrukturen (keine negativen Schwingungsfrequenzen) oder Übergangszuständen (genau eine negative Schwingungsfrequenz) hin untersucht. Die verwendeten Methoden, Funktionale und Basissätze sind in Verbindung mit den Ergebnissen der jeweiligen Berechnungen angegeben.

### 6.1.1 Praktische Durchführung von DSSC-Messungen

Die DSSC-Messungen erfolgten mit Devices, die nach der von Meyer angewendeten Methode präpariert wurden. Zur Referenzierung wurde der kommerziell erhältliche Rutheniumkomplex **N3** eingesetzt.<sup>[43,138]</sup>

Die Devices wurden aus Aluminiumsilicat-Glasplatten (2 mal 5 cm, Solaronix) einseitig beschichtet mit fluordotiertem Zinnoxid (FTO,  $R = 10 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) aufgebaut. Die FTO-Beschichtung gewährleistet eine leitfähige, aber dennoch transparente Oberfläche. Zur Herstellung der Photoanode wurde auf eine der FTO-beschichteten Glasplatten eine weitere Schicht aus  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln aufgebracht. Das verwendete kommerziell erwerbliche  $\text{TiO}_2$ -Nanopulver (P25, Evonik,  $\text{TiO}_2$  der Anatas-Modifikation) wurde dazu wie folgt präpariert.

Es wurden 5.00 g (62.6 mmol) des  $\text{TiO}_2$ -Nanopulvers in 100 mL Salpetersäure (1 N) suspendiert und 24 h lang bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei das an der Oberfläche protonierte  $\text{TiO}_2$ -Nanopulver erhalten wurde. Anschließend wurden das  $\text{TiO}_2$ -Nanopulver, 2.55 mL (25.0 mmol) Acetylaceton und 1.17 mL (1.92 mmol) Octoxinol 9 (Triton® X-100, Thermo Fisher Scientific) in 25.0 mL destilliertem Wasser suspendiert und kontinuierlich gerührt (auch während der Lagerung), um die Degradierung der Nanopartikel durch Aggregation zu verhindern.

Für die Beschichtung wurden 0.5 mL der  $\text{TiO}_2$ -Suspension mit etwa 14 mg Polyethylenoxid (PEO) versetzt und mit Hilfe eines Mörsers vermischt. Auf die FTO-Beschichtung der Glasplatte wurde mit einem Objektträger die  $\text{TiO}_2$ -Suspension als homogene Schicht gezogen. Zur Gewährleistung einer einheitlichen Schichtdicke wurde zuvor durch Abkleben mit 11 µm dickem, lösungsmittelfreiem Klebeband (Magic Tape, Scotch 3M) eine Maske auf der Glasplatte aufgebracht (etwa 4 mm entlang der langen Kanten und etwa 6 mm entlang der kurzen Kanten). Nachdem 10 min lang bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet worden war, wurde die aufgeklebte Maske entfernt und weitere 30 min lang auf 450 °C im Muffelofen erhitzt. Hierbei werden alle organischen Additive sowie die Lösungsmittel durch Zersetzung und Verdampfung entfernt, wobei die charakteristische mesoporöse Struktur des Titandioxids entsteht. Abschließend wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte, mit  $\text{TiO}_2$  beschichtete FTO-Glasplatte 24 h lang ganz in die eine Lösung des zu untersuchenden Sensibilisators

(0.20 mM in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) oder des Referenzsensibilisators **N3** (0.30 mM in EtOH) vollständig eingetaucht. Nachdem die Photoanode aus der Lösung entnommen worden war, wurden mit einigen mL des entsprechenden Lösungsmittels die Reste von nicht adsorbiertem Sensibilisator entfernt.

Zur Herstellung der Photokathode wurden auf die leitfähige Seite einer der FTO-beschichteten Glasplatten Platin-Nanopartikel (Platisol T, Solaronix) mit einem Pinsel aufgebracht. Es wurde zunächst 10 min lang bei Raumtemperatur getrocknet und dann 10 min lang auf 450 °C erhitzt. Der standardmäßig verwendete Iodid/Triiodid-Elektrolyt wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift<sup>[45]</sup> hergestellt. Dazu wurden 1.10 g (2.98 mmol) Tetrabutylammoniumiodid, 66.0 mg (0.500 mmol) Lithiumiodid, 64.0 mg (0.250 mmol) Iod und 370  $\mu\text{L}$  (2.46 mmol) 4-*tert*-Butylpyridin in 5.00 mL Acetonitril gelöst.

Das Device wurde schließlich aus der Photoanode, der Photoelektrode und dem Elektrolyten aufgebaut. Es wurden zwei bis drei Tropfen des Elektrolyten auf die  $\text{TiO}_2$ -Schicht der Photoanode gegeben und darauf dann die platinbeschichtete Seite der Photokathode gelegt. Photoanode und -kathode müssen etwa um 6 mm versetzt aufliegen, um das Anbringen von Klemmkontakten zu ermöglichen. Mithilfe einer zusätzlich auf die Photoanode gelegten Blende wurde die Bestrahlung einer definierte Fläche (1  $\text{cm}^2$ ) des Devices gewährleistet. Das Device wurde vor der Lichtquelle befestigt und die Messgeräte über Klemmkontakte angeschlossen. Als Lichtquelle für die Bestimmung der Gesamteffizienz  $\eta$  und des Füllfaktors  $FF$  diente eine 150 W Xenon-Lampe (LOT-QuantumDesign GmbH), deren Emissionsspektrum mit Hilfe eines AM 1.5G Filters dem Sonnenlichtspektrum an der Erdoberfläche angeglichen wurde. Die Strahlungsleistung wurde durch eine Blende auf 100  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  (1 Sonne) eingestellt. Bei der Bestimmung der Gesamteffizienz  $\eta$  und des Füllfaktors  $FF$  wurden Strom-Spannungskurven aufgenommen, aus denen die Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$  und die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  bestimmt wurden. Dabei wurden die Photostromdichten (mit dem Voltcraft VC-820) und die Spannungen (mit dem Voltcraft M-4630) während der Bestrahlung aufgezeichnet. Durch die Variation des elektrischen Widerstands  $R$  (mit der „Mini Resistance Box“, RD1000, Monacor) wurden jeweils mehrere Strom-Spannungsmessungen vorgenommen.

Als Lichtquelle für die Bestimmung der wellenlängenabhängigen Photon zu Elektron Umwandlungseffizienz (IPCE) diente eine 75 W Xenon-Lampe (LOT-QuantumDesign GmbH) mit einem Gittermonochromator (MB3, Zeiss, Spaltgröße 1 mm). Bei den IPCE-Messungen wurde ein Spektralbereich von 300 bis 800 nm mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.33  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  abgefahren und dabei die am Device abgegriffene Photospannung aufgezeichnet. Die Photospannung wurde mit einem Operationsverstärker erfasst und über ein digitales Multimeter (Voltcraft VC-820) zur Datenaufnahme übermittelt und anschließend über das Ohmsche Gesetz in den Photostrom umgerechnet. Bei der Darstellung des IPCE-Spektrums muss auch die wellenlängenabhängige Strahlungsleistung der Lampe berücksichtigt werden.

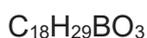
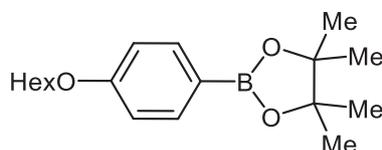
## 6.2 Synthese von Startmaterialien

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert und deren Struktur und Reinheit durch Vergleich mit der Literatur bestätigt:

10-Phenyl-10*H*-phenothiazin (**2**),<sup>[47,56]</sup> 3,7-Dibrom-10-phenyl-10*H*-phenothiazin (**2a**),<sup>[56,242]</sup> 2-(2,2-Dibromvinyl)thiophen (**4i**),<sup>[156]</sup> 2-Brom-5-iodthiophen (**4l**),<sup>[243]</sup> 4-Brom-2-hexylthiophen (**4m**),<sup>[244-246]</sup> Methyl-(*E*)-3-(7-brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2-cyanoacrylat (**7a**),<sup>[138,148]</sup> 2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**8a**),<sup>[247]</sup> 4-Brom-*N,N*-diphenylanilin (**8d**),<sup>[248]</sup> 4-Brom-*N,N*-bis(4-(hexyloxy)phenyl)anilin (**8m**),<sup>[249]</sup> Tris(4-bromphenyl)amin (**8o**),<sup>[250]</sup> 1-Iod-4-(hexyloxy)benzol (**8p**),<sup>[251]</sup> 2,7-Dibrom-9,9-dihexyl-9*H*-fluoren (**8q**),<sup>[252-253]</sup> 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)anilin (**18**),<sup>[254-255]</sup> (*E*)-3-(4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)phenyl)-2-cyanoacrylsäure (**19**),<sup>[226-227]</sup> 10-(4-Iodphenyl)-10*H*-phenothiazin (**23a**),<sup>[228]</sup> 10-(4-Bromphenyl)-10*H*-phenothiazin (**24c**).<sup>[256]</sup>

Im Folgenden werden die Synthesen von literaturbekannten Verbindungen aufgeführt, die modifiziert wurden. Deren Struktur und Reinheit wurde durch Vergleich mit der Literatur bestätigt.

### 6.2.1 2-(4-(Hexyloxy)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**8f**)



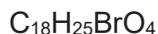
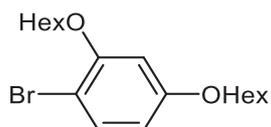
[304.24]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in 40.0 mL trockenem 1,4-Dioxan 2.35 g (7.73 mmol, 1.00 Äq.) 1-Iod-4-(hexyloxy)benzol (**8p**), 1.20 mL (8.27 mmol, 1.07 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, 163 mg (230  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid und 3.23 mL (23.2 mmol, 3.00 Äq.) trockenes Triethylamin gelöst. Es wurde 17 h lang bei 80 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. Es wurden 1.82 g (5.97 mmol, 77 %) von **8f** in Form eines farblosen Öls erhalten.

Bei Verbindung **8f** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung,<sup>[229]</sup> die jedoch in Anlehnung an die Synthese des strukturverwandten 2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolans (**8a**) hergestellt wurde.<sup>[257]</sup>

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.39.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.86 – 0.95 (m, 3H), 1.29 – 1.39 (m, 16H), 1.40 – 1.51 (m, 2H), 1.72 – 1.85 (m, 2H), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.62 Hz, 2H), 6.86 – 6.91 (m, 2H), 7.71 – 7.77 (m, 2H).

**6.2.2 1-Brom-2,4-bis(hexyloxy)benzol (8i)**

In einem Schlenkrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 1.10 g (10.0 mmol, 1.00 Äq.) Resorcin in 50.0 mL DMF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurde 1.78 g (10.0 mmol, 1.00 Äq.) *N*-Bromsuccinimid portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h lang bei 0 °C gerührt. Danach wurde 23 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde etwa 30 mL einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde 1.89 g (10.0 mmol, > 99 %) 4-Brombenzol-1,3-diol in Form eines gelblichen Öls als Zwischenprodukt erhalten. Dieses wurde in einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre in 30.0 mL Aceton gelöst. Es wurden 3.38 mL (24.0 mmol, 2.40 Äq.) 1-Bromhexan und 5.53 g (40.0 mmol, 4.00 Äq.) Kaliumcarbonat hinzugegeben. Die resultierende Suspension wurde 18 h lang bei 50 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde nach Einengen am Rotationsverdampfer säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt, wobei 1.60 g (4.49 mmol, 45%) von **8i** in Form eines farblosen Öls erhalten wurden.

Bei Verbindung **8i** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung,<sup>[258]</sup> die aber nach einem alternativen Verfahren synthetisiert wurde.

**R<sub>f</sub>**(*n*-Hexan): 0.28.

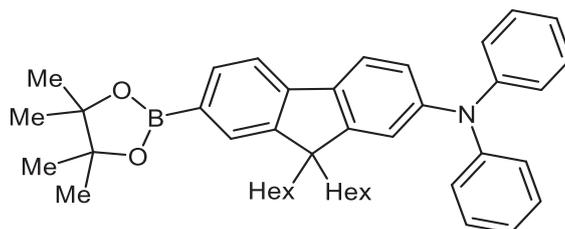
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.86 – 0.96 (m, 6H), 1.29 – 1.40 (m, 8H), 1.41 – 1.53 (m, 4H), 1.69 – 1.88 (m, 4H), 3.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.56 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.56 Hz, 2H), 3.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.53 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.53 Hz, 2H), 6.37 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.70 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.69 Hz, 1H), 6.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.69 Hz, 1H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.68 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 68.6 (CH<sub>2</sub>), 69.4 (CH<sub>2</sub>), 101.8 (CH), 103.1 (C<sub>quart</sub>), 106.9 (CH), 133.2 (CH), 156.4 (C<sub>quart</sub>), 159.9 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z (%)**: 358 ([<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 19), 356 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 18), 274 ([<sup>81</sup>Br-M – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 16), 272 ([<sup>79</sup>Br-M – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 17), 190 ([<sup>81</sup>Br-M – C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>]<sup>+</sup>, 99), 188 ([<sup>79</sup>Br-M – C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>]<sup>+</sup>, 100), 55 (17).

**IR**:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (w), 2928 (m), 2870 (w), 2859 (w), 1578 (m), 1487 (m), 1468 (m), 1427 (w), 1416 (w), 1379 (w), 1304 (m), 1281 (m), 1254 (w), 1182 (s), 1138 (m), 1121 (w), 1055 (m), 1018 (m), 934 (w), 907 (w), 833 (w), 820 (w), 783 (w), 760 (w), 725 (w), 687 (w), 644 (w), 624 (w).

### 6.2.3 9,9-Dihexyl-*N,N*-diphenyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9*H*-fluoren-2-amin (**8s**)



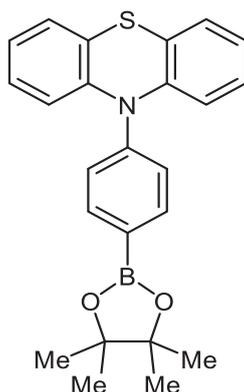
[627.72]

In einem Schlenkrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 1.185 g (7.000 mmol, 1.000 Äq.) Diphenylamin, 4.923 g (10.00 mmol, 1.430 Äq.) 2,7-Dibrom-9,9-dihexyl-9*H*-fluoren (**8q**), 961.0 mg (10.00 mmol, 1.430 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid, 173.0 mg (300.0  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%) Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und 166.0 mg (300.0  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%) 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen in 25.0 mL trockenem Toluol gelöst und 62 h lang bei 80 °C gerührt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan  $\rightarrow$  *n*-Hexan/Dichlormethan 30:1) wurde 2.606 g (4.490 mmol, 64 %) des Zwischenproduktes 7-Brom-9,9-dihexyl-*N,N*-diphenyl-9*H*-fluoren-2-amin (**8r**) als farbloser Feststoff erhalten. Von diesem wurde 2.545 g (4.380 mmol, 1.000 Äq.) sowie 928.0 mg (7.250 mmol, 1.660 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, 154.0 mg (219.0  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid und 1.830 mL (13.14 mmol, 3.000 Äq.) trockenes Triethylamin in 8.0 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Es wurde 12 h lang bei 100 °C gerührt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Dichlormethan 15:1  $\rightarrow$  3:1) wurde 1.109 g (1.770 mmol, 40 %) von **8s** als farbloser Feststoff erhalten.

Bei Verbindung **8s** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung,<sup>[259]</sup> die aber nach einem alternativen Verfahren synthetisiert wurde

$R_f$  (*n*-Hexan/Dichlormethan 20:1): 0.40.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  0.57 – 0.72 (m, 4H), 0.78 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.24$  Hz, 6H), 1.00 – 1.16 (m, 12H), 1.89 – 1.95 (m, 2H), 1.96 – 2.03 (m, 2H), 2.86 (s, 12H), 7.01 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.15$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.08$  Hz, 1H), 7.04 (tt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.38$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.16$  Hz, 2H), 7.07 – 7.11 (m, 4H), 7.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.88$  Hz, 1H), 7.27 – 7.31 (m, 4H), 7.72 – 7.76 (m, 4H).

6.2.4 10-(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-10*H*-phenothiazin (**24b**)

[401.33]

In einem Schlenkrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 304 mg (0.860 mmol, 1.00 Äq.) 10-(4-Bromphenyl)-10*H*-phenothiazin (**24c**) in 1.50 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann wurde 0.540 mL (0.860 mmol, 1.00 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium zugetroffen und 15 min lang bei -78 °C gerührt. Dann wurde 100 µL (0.860 mmol, 1.00 Äq.) Trimethylborat zugegeben und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde 122 mg (1.03 mmol, 1.20 Äq.) Pinakol zugegeben und 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 50.0 µL (0.860 mmol, 1.00 Äq.) Essigsäure zugegeben und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden etwa 25 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1 → 5:1) gereinigt, wobei 196 mg (0.490 mmol, 57 %) von **24b** als farbloser Feststoff erhalten wurde.

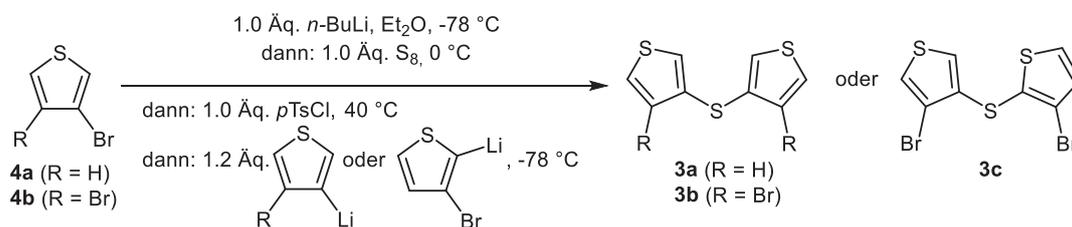
Bei Verbindung **24b** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung,<sup>[260]</sup> die aber nach einem alternativen Verfahren synthetisiert wurde.<sup>[138]</sup>

$R_f$ (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1): 0.28.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  2.87 (s, 12H), 5.88 – 6.01 (m, 2H), 6.49 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.40$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.41$  Hz, 2H), 6.56 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.03$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.37$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.74$  Hz, 2H), 6.68 – 6.76 (m, 2H), 6.84 – 6.92 (m, 2H), 7.38 – 7.45 (m, 2H).

## 6.3 Synthese der Dithieno[1,4]thiazine 1

### 6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV1 zur Synthese der Dithienylsulfide 3a – 3c



Schema 75. Reaktionsübersicht AV1.

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre Bromthiophen **4a** (1.00 Äq. für die Synthese von **3a**) oder **4b** (1.00 Äq. für die Synthese von **3b** und **3c**) in 0.4 mL/mmol trockenem Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt. Dann wurde *n*-Butyllithium (1.00 Äq., 1.6 M in Hexan) langsam tropfenweise zugegeben und die Reaktionslösung 30 min lang bei -78 °C gerührt. Die Temperatur wurde langsam auf 0 °C erhöht und die flüchtigen Komponenten im Vakuum (bis ca. 0.3 mbar) vorsichtig über eine Kühlfalle abdestilliert (ca. 1 h lang). Der verbleibende farblose bis hellgelbe Feststoff wurde in 0.4 mL/mmol trockenem Diethylether gelöst. Nachdem wieder auf -78 °C abgekühlt worden war, wurde fein gemörserter Schwefel (1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min lang bei -78 °C und anschließend 30 min lang bei 0 °C gerührt. Daraufhin wurde langsam *p*-Toluolsulfonylchlorid (1.00 Äq.) zugegeben. Es wurde 30 min lang bei 0 °C und dann 3 h lang bei 40 °C gerührt. Parallel dazu wurde eine zweite Portion des Bromthiophens **4a** oder **4b** lithiiert. Abhängig vom angestrebten Dithienylsulfid **3** unterschied sich das weitere Vorgehen.

Für die Synthese der Dithienylsulfide **3a** und **3b** wurde die Lithiierung wie folgt vorgenommen. In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 3-Bromthiophen (**4a**) (1.20 Äq. für die Synthese von **3a**) oder 3,4-Dibromthiophen (**4b**) (1.20 Äq. für die Synthese von **3b**) in 0.4 mL/mmol trockenem Diethylether gelöst, die Lösung auf -78 °C abgekühlt, dann *n*-Butyllithium (1.20 Äq., 1.6 M in Hexan) langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 30 min lang bei -78 °C gerührt. Außerdem wurden die flüchtigen Bestandteile ebenfalls im Vakuum bei 0 °C entfernt (s.o.), der verbleibende farblose bis hellgelbe Feststoff in 0.4 mL/mmol trockenem Diethylether gelöst und wieder auf -78 °C abgekühlt.

Für die Synthese des Dithienylsulfids **3c** wurde die Lithiierung wie folgt vorgenommen. Diisopropylamin (1.20 Äq.) wurde in 4.0 mL/mmol trockenem Diethylether in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurde *n*-Butyllithium (1.20 Äq., 1.6 M in Hexan) langsam zu der Diisopropylaminlösung getropft und 10 min lang bei 0 °C und dann 10 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen

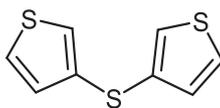
wurde 3-Bromthiophen (**4a**) (1.20 Äq.) in einem dritten ausgeheizten Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre in 4 mL/mmol trockenem Diethylether gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Die zuvor hergestellte Lithium-Diisopropylamidlösung wurde schnell in die Lösung von **4a** getropft. Anschließend wurde 30 min lang bei -78 °C gerührt.

Die jeweils resultierende zweite Thienyllithium-Lösung wurde mithilfe einer Spritze in die Reaktionsmischung gegeben, die nach Abschluss der Tosylierung wieder auf -78 °C abgekühlt worden war. War das Thienyllithium jedoch bei -78 °C nicht vollständig gelöst, wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Zugabe erfolgte dann, sobald eine homogene Lösung entstanden war. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und taute dabei langsam auf Raumtemperatur auf. Dann wurden etwa 50 mL Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Für experimentelle Details siehe Tabelle 39.

**Tabelle 39.** Experimentelle Details **AV1**.

Bromthiophen <b>4</b> [g] (mmol)	<i>n</i> -BuLi <sup>b</sup> [mL] (mmol)	S <sub>8</sub> [g] (mmol)	<i>p</i> TsCl [g] (mmol)	Ausbeute <b>3</b> [g] (%)
3-Bromthiophen ( <b>4a</b> )				<b>3a</b>
3.261 (20.00)	12.50 (20.00)	0.641 (20.00)	3.813 (20.00)	3.018 (76)
<b>4a</b> <sup>a</sup>				
3.913 (24.00)	15.00 (24.00)			
3,4-Dibromthiophen ( <b>4b</b> )				<b>3b</b>
2.42 (10.0)	6.26 (10.0)	0.321 (10.0)	1.90 (10.0)	5.61 (56)
<b>4b</b> <sup>a</sup>				
2.95 (12.2)	7.62 (12.2)			
<b>4b</b>				<b>3c</b>
0.829 (3.43)	2.14 (3.43)	0.110 (3.43)	0.654 (3.43)	0.488 (40)
<b>4a</b> <sup>a</sup>				
2.95 (12.2)	2.58 (4.12) <sup>c</sup>			

a) Für 2. Portion Thienyllithium; b) 1.6 M in Hexan; c) Die Äq. und Stoffmengen von Diisopropylamin waren *n*-BuLi entsprechend.

6.3.1.1 Di(thiophen-3-yl)sulfan (**3a**)

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 3.018 g (15.22 mmol, 76 %) von **3a** in Form eines hellgelben Öls erhalten. Bei **3a** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[73]</sup>

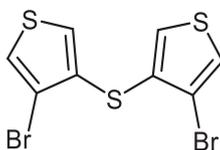
$R_f$ (*n*-Hexan) = 0.44.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.00 (dd,  $^3J_{HH} = 5.03$  Hz,  $^5J_{HH} = 1.28$  Hz, 2H), 7.19 (dd,  $^4J_{HH} = 3.05$  Hz,  $^5J_{HH} = 1.30$  Hz, 2H), 7.32 (dd,  $^3J_{HH} = 5.01$  Hz,  $^4J_{HH} = 3.04$  Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  124.9 (CH), 126.6 (CH), 129.9 (CH), 131.6 (C<sub>quart</sub>).

**MS (EI) *m/z* (%)**: 199 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 13), 198 ([M]<sup>+</sup>, 100), 167 (13), 166 (10), 165 (13), 153 (48), 134 (10), 121 (19), 115 ([M - C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>, 7), 71 (14).

**IR**:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1350 (m), 1196 (m), 1096 (m), 891 (m), 851 (m), 758 (s), 689 (m), 610 (m).

6.3.1.2 Bis(4-bromthiophen-3-yl)sulfan (**3b**)

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 1.998 g (5.610 mmol, 56 %) von **3b** in Form eines farblosen Öls erhalten. Bei **3b** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[73]</sup>

$R_f$ (*n*-Hexan) = 0.43.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  7.41 (d,  $^5J_{HH} = 3.43$  Hz, 2H), 7.71 (d,  $^5J_{HH} = 3.45$  Hz, 2H).

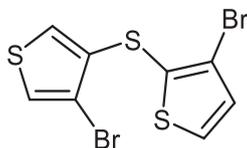
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  114.0 (C<sub>quart</sub>), 126.2 (CH), 128.7 (CH), 131.7 (C<sub>quart</sub>).

**MS (EI) *m/z* (%)**: 358 ([<sup>281</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 9), 356 ([<sup>79</sup>Br<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 16), 354 ([<sup>279</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 8), 277 ([<sup>81</sup>Br-M - Br]<sup>+</sup>, 6), 275 ([<sup>79</sup>Br-M - Br]<sup>+</sup>, 5), 198 (13), 197 (15), 196 ([M - 2 Br]<sup>+</sup>, 100), 98 (13), 82 (16), 81 (11), 69 (20).

**IR**:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3103 (w), 1472 (m), 1454 (w), 1315 (s), 1260 (w), 1229 (w), 1198 (w), 1155 (w),

1111 (w), 1092 (w), 1064 (w), 1040 (w), 1015 (w), 920 (m), 880 (w), 849 (m), 791 (s), 773 (s), 746 (w), 719 (w), 698 (w), 658 (m), 635 (w).

### 6.3.1.3 Bis(4-bromthiophen-3-yl)sulfan (**3c**)



[356.11]

Das Rohprodukt wurde nach **AV1** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 488 mg (1.37 mmol, 40 %) von **3c** in Form eines hellgelben Öls erhalten. Bei **3c** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[73]</sup>

$R_f(n\text{-Hexan}) = 0.50$ .

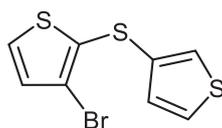
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  7.18 (d,  $^3J_{HH} = 5.56$  Hz, 1H), 7.39 (d,  $^5J_{HH} = 3.44$  Hz, 1H), 7.70 (d,  $^5J_{HH} = 3.44$  Hz, 1H), 7.75 (d,  $^3J_{HH} = 5.59$  Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  113.1 (C<sub>quart</sub>), 118.6 (C<sub>quart</sub>), 126.3 (CH), 128.1 (CH), 131.8 (C<sub>quart</sub>), 131.95 (CH), 132.03 (CH), 132.2 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) *m/z* (%)**: 358 ([<sup>81</sup>Br<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 16), 356 ([<sup>79</sup>Br<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 27), 354 ([<sup>79</sup>Br<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 15), 198 (14), 197 (13), 196 ([M - 2 Br]<sup>+</sup>, 100), 152 (10), 114 (14), 98 (12), 82 (22), 81 (13), 69 (27), 45 (12).

**IR**:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3103 (w), 2922 (w), 2851 (w), 1699 (w), 1485 (m), 1472 (m), 1385 (w), 1342 (m), 1319 (m), 1246 (w), 1152 (m), 1113 (w), 1086 (w), 1024 (w), 1011 (w), 920 (m), 858 (s), 791 (s), 777 (s), 716 (s), 667 (m), 635 (w).

### 6.3.2 Synthese von Bis(3-bromthiophen-2-yl)sulfan (**3d**) im Ein-Topf-Verfahren



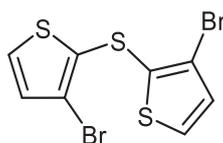
[277.21]

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 2.840 mL (20.12 mmol, 1.000 Äq.) Diisopropylamin in 10.00 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 12.58 mL (20.12 mmol, 1.000 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 15 min lang bei 0 °C und danach 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Simultan wurden 3.286 g (20.12 mmol, 1.000 Äq.) 3-Bromthiophen (**4a**) in 20.00 mL trockenem THF in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Die zuvor hergestellte Lithiumdiisopropylamidlösung wurde in die 3-Bromthiophenlösung mit einer Spritze überführt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h lang bei -78 °C gerührt. Dann wurde 0.645 mg (20.12 mmol, 1.000 Äq.) fein gemörserter Schwefel zugegeben und 30 min lang bei -78 °C weitergerührt. Während die Temperatur auf 0 °C angehoben wurde, wurde 30 min lang gerührt. Dann wurden 3.836 g (20.12 mmol, 1.00 Äq.) *p*-Toluolsulfonylchlorid langsam zugegeben. Es wurde 30 min lang bei 0 °C und daraufhin 2 h lang bei 40 °C stark gerührt. Währenddessen wurde eine zweite Portion von 3-Bromthiophen (**4a**) lithiiert: In einem dritten ausgeheizten Schlenkcolben wurden 3.901 g (23.93 mmol, 1.190 Äq.) 3-Bromthiophen (**4a**) unter Stickstoffatmosphäre in 25.00 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann wurden 14.96 mL (23.93 mmol, 1.000 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft. Es wurde 30 min lang bei -78 °C gerührt. Die so erhaltene zweite Portion Thienyllithium wurde mit einer Spritze in die stark gerührte Reaktionsmischung gegeben, die zuvor auf -78 °C abgekühlt worden war. Die Reaktionsmischung wurde nun 20 h lang weitergerührt, wobei langsam von -78 °C auf Raumtemperatur aufgetaut wurde. Dann wurden etwa 25 mL Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt, wobei 478.0 mg (1.720 mmol, 9 %) von **3d** als gelbes Öl erhalten wurden. Eine vollständige Reinigung von **3d** war jedoch nicht erfolgreich.

$R_f(n\text{-Hexan}) = 0.42.$

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.02 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.67$  Hz, 1H), 7.04 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.94$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 1.33$  Hz, 1H), 7.26 (dd,  $^5J_{\text{HH}} = 1.32$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.20$  Hz, 1H), 7.31 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.03$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.09$  Hz, 1H), 7.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.61$  Hz, 1H).

### 6.3.3 Synthese von Bis(3-bromthiophen-2-yl)sulfan (**3e**) im Ein-Topf-Verfahren



[356.11]

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 2.30 mL (16.3 mmol, 1.00 Äq.) Diisopropylamin in 8.00 mL trockenem Diethylether unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 10.2 mL (16.3 mmol, 1.00 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 10 min lang bei 0 °C und danach 10 min lang bei Raumtemperatur gerührt. In der Zwischenzeit wurden 2.65 g (16.3 mmol, 1.00 Äq.) 3-Bromthiophen (**4a**) in 16.0 mL trockenem Diethylether in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Die zuvor hergestellte Lithiumdiisopropylamidlösung wurde in die 3-Bromthiophenlösung mit einer Spritze überführt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang bei -78 °C gerührt. Anschließend wurden 521 mg (16.3 mmol, 1.00 Äq.) fein gemörserter Schwefel zugegeben und 15 min lang bei -78 °C weitergerührt. Während die Temperatur auf 0 °C angehoben wurde, wurde 1 h lang gerührt. Dann wurden 3.10 g (16.3 mmol, 1.00 Äq.) *p*-Toluolsulfonylchlorid langsam zugegeben. Es wurde 15 min lang bei 0 °C und daraufhin 2 h lang bei 40 °C stark gerührt. Währenddessen wurde eine zweite Portion von 3-Bromthiophen (**4a**) lithiiert: In einem dritten ausgeheizten Schlenkgefäß wurden 2.70 mL (19.1 mmol, 1.17 Äq.) Diisopropylamin unter Stickstoffatmosphäre in 9.00 mL trockenem Diethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 11.9 mL (19.0 mmol, 1.17 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft. Es wurde 10 min lang bei 0 °C und danach 10 min lang bei Raumtemperatur gerührt. In der Zwischenzeit wurden 3.12 g (19.1 mmol, 1.17 Äq.) 3-Bromthiophen (**4a**) in 19.0 mL trockenem Diethylether in einem weiteren ausgeheizten Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Die zweite Lithiumdiisopropylamidlösung wurde mit einer Spritze in diese zweite 3-Bromthiophenlösung überführt. Nachdem 1 h lang bei -78 °C gerührt worden war, wurde die so erhaltene zweite Portion Thienyllithium mit einer Spritze in die stark gerührte Reaktionsmischung gegeben, die zuvor auf -78 °C abgekühlt worden war. Die Reaktionsmischung wurde nun 2 h lang bei -78 °C gerührt. Dann wurden etwa 25 mL Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt, wodurch 2.96 g (8.30 mmol, 51 %) von **3e** als farbloser Feststoff erhalten wurden. Bei **3e** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die aber über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[47]</sup>

**Smp.:** 56 – 58 °C,  $R_f$ (*n*-Hexan) = 0.30.

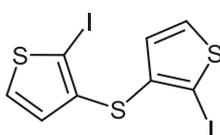
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.54$  Hz, 2H), 7.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.55$  Hz, 2H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  118.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 129.99 (CH), 130.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 131.0 (CH).

**MS(EI)  $m/z$  (%)**: 358 ( $[\text{Br}^{81}\text{Br}^{81}\text{Br-M}]^+$ , 14), 356 ( $[\text{Br}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br-M}]^+$ , 24), 354 ( $[\text{Br}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br-M}]^+$ , 11), 198 (14), 196 ( $[\text{M} - 2 \text{Br}]^+$ , 100).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3094 (w), 3080 (w), 2922 (w), 1776 (w), 1732 (w), 1607 (w), 1582 (w), 1562 (w), 1512 (w), 1479 (w), 1445 (w), 1379 (m), 1341 (m), 1238 (w), 1175 (w), 1153 (m), 1084 (m), 1024 (w), 986 (w), 883 (w), 856 (s), 812 (w), 799 (w), 758 (w), 733 (s), 716 (s), 694 (m), 673 (w), 664 (w), 648 (w).

### 6.3.4 Synthese von Bis(2-iodthiophen-3-yl)sulfan (**3a-I**)



[450.11]

In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 191 mg (0.960 mmol, 1.00 Äq.) Bis(2-iodthiophen-3-yl)sulfan (**3a**) in 6.00 mL trockenem DMF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 432 mg (1.92 mmol, 2.00 Äq.) *N*-Iodsuccinimid in einer Portion hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 46 h lang gerührt, während die Reaktionstemperatur langsam durch Auftauen des Kühlbades auf Raumtemperatur erhöht wurde. Dann wurde 10 mL einer gesättigten Natriumsulfitlösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt, wobei 371 mg (0.820 mmol, 86%) **3a-I** in Form eines hellgelben Öls erhalten wurde.

$R_f$  (*n*-Hexan) = 0.46.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.71 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.51$  Hz, 2H), 7.40 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.52$  Hz, 2H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  80.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.3 (CH), 131.5 (CH), 137.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**MS (EI)  $m/z$  (%)**: 450 ( $[\text{M}]^+$ , 17), 323 ( $[\text{M} - \text{I}]^+$ , 1), 298 (11), 270 (100), 242 (29), 241 ( $[\text{M} - \text{C}_4\text{HIS}]^+$ , 11), 198 (10), 197 (19), 196 ( $[\text{M} - 2\text{I}]^+$ , 55), 128 (17), 116 (19), 115 (61), 114 ( $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{S}]^+$ , 18), 82 ( $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{S}_2]^+$ , 5), 71 (14), 69 (12).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1485 (m), 1369 (m), 1333 (m), 1150 (m), 868 (s), 804 (m), 702 (s), 648 (m), 615 (m).

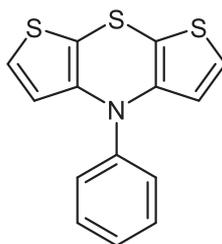
**Anal. ber. für  $\text{C}_8\text{H}_4\text{I}_2\text{S}_3$  [450.1]:** C 21.35., H 0.90, S 21.37; gef.: C 21.48, H 0.76, S 21.55.

**6.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV2 zur Synthese der Dithieno[1,4]thiazine 1**

In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre ein Dithienylsulfid **3** (1.00 Äq.), Anilin (1.20 Äq.), Natrium-*tert*-Butoxid (3.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (7.5 mol%) und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen (15 mol%) in 6.00 mL/mmol trockenem Toluol gelöst. Nachdem 5 min lang durch Einleiten von Stickstoff via Kanüle entgast worden war, wurde die Reaktionsmischung bei 100 °C gerührt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel und wenn nötig durch Umkristallisation gereinigt. Für experimentelle Details siehe Tabelle 40.

**Tabelle 40.** Experimentelle Details **AV2**.

<b>3</b> [mg] (mmol)	Anilin [mg] (mmol)	Pd(dba) <sub>2</sub> /dppf [mg] (μmol)	NaO <sup>t</sup> Bu [mg] (mmol)	<i>t</i> [h]	Dithieno[1,4]thiazin <b>1</b> Ausbeute [mg] (%)
<b>3e</b>					<b>1a</b>
1.781 (5.000)	559 (6.00)	144 (250) / 277 (500)	1442 (15.00)	21	1226 (85)
<b>3a</b>					<b>1c</b>
1.427 (3.170)	354 (3.80)	137 (238) / 263 (476)	914 (9.51)	18	352 (38)
<b>3c</b>					<b>1e</b>
0.429 (1.20)	135 (1.45)	52.0 (90.0) / 100 (180)	346 (3.60)	19	245 (71)
<b>3b</b>					<b>1f</b>
0.331 (0.930)	354 (3.80)	40.0 (70.0) / 78.0 (140)	268 (2.79)	20	58.0 (22)

**6.3.5.1 4-Phenyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1a)**

Das Rohprodukt wurde nach **AV2** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt, wobei 1.226 g (4.27 mmol, 85 %) von **1a** in Form eines gelben Feststoffs erhalten wurden. Bei **1a** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung.<sup>[47]</sup>

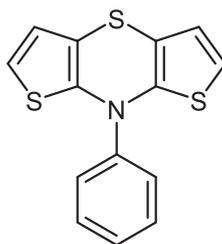
**Smp.:** 91 – 95 °C.  $R_f$ (*n*-Hexan) = 0.25.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  6.14 (d,  $^3J_{HH} = 5.50$  Hz, 2H), 7.09 (d,  $^3J_{HH} = 5.51$  Hz, 2H), 7.30 – 7.40 (m, 3H), 7.44 – 7.51 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  105.5 (C<sub>quart</sub>), 120.9 (CH), 124.4 (CH), 128.1 (CH), 128.9 (CH), 131.1 (CH), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 287.250 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3107 (w), 3086 (w), 3030 (w), 2359 (w), 2340 (w), 1591 (w), 1551 (m), 1508 (m), 1485 (m), 1449 (w), 1375 (m), 1269 (m), 1260 (w), 1221 (m), 1096 (w), 1072 (w), 1032 (w), 1016 (w), 993 (s), 970 (w), 916 (w), 849 (m), 835 (m), 795 (m), 705 (s), 694 (s), 683 (s), 667 (w), 631 (m), 606 (m).

**6.3.5.2 8-Phenyl-8H-dithieno[3,2-b:2',3'-e][1,4]thiazin (1c)** $C_{14}H_9NS_3$ 

[287.41]

Das Rohprodukt wurde nach **AV2** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan mit 1% Triethylamin) und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt, wobei 352 mg (1.22 mmol, 38 %) von **1c** in Form eines gelben Feststoffs erhalten wurden.

**Smp.:** 98 – 100 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan) = 0.35.

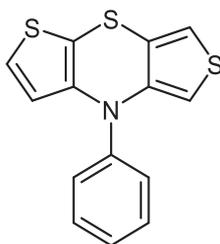
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 6.59 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.62 Hz, 2H), 6.93 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.62 Hz, 2H), 7.31 – 7.34 (m, 1H), 7.54 – 7.57 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 112.6 (C<sub>quart</sub>), 117.6 (CH), 125.2 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 130.9 (CH), 144.0 (C<sub>quart</sub>), 146.4 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 287.414 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1722 (w), 1582 (m), 1537 (w), 1512 (w), 1458 (m), 1429 (s), 1358 (w), 1292 (w), 1281 (w), 1252 (m), 1238 (m), 1213 (m), 1180 (m), 1163 (m), 1090 (w), 1067 (m), 1024 (m), 1001 (w), 968 (w), 951 (w), 868 (m), 845 (w), 808 (m), 741 (s), 702 (s), 689 (s), 665 (w), 644 (m), 619 (m).

**Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>3</sub> [287.4]:** C 58.51., H 3.16, N 4.87, S 33.46; gef.: C 58.44, H 2.99, N 4.80, S 33.07.

**6.3.5.3 4-Phenyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',4'-*e*][1,4]thiazin (1e)**

[287.41]

Das Rohprodukt wurde nach **AV2** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan mit 1% Triethylamin) und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt, wobei 245 mg (0.850 mmol, 71 %) von **1e** in Form eines beigeen Feststoffs erhalten wurden.

**Smp.:** 116 – 119 °C. **R<sub>f</sub>**(*n*-Hexan) = 0.35.

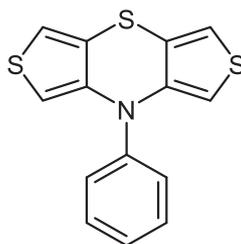
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 5.66 (d, <sup>5</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.27 Hz, 1H), 6.01 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.50 Hz, 1H), 6.99 (d, <sup>5</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.28 Hz, 1H), 7.14 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.50 Hz, 1H), 7.42 – 7.47 (m, 2H), 7.47 – 7.53 (m, 1H), 7.58 – 7.66 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 101.5 (CH), 117.7 (CH), 117.9 (C<sub>quart</sub>), 119.9 (CH), 123.3 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (C<sub>quart</sub>), 130.0 (CH), 131.5 (CH), 142.3 (C<sub>quart</sub>), 143.7 (C<sub>quart</sub>), 144.0 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 287.678 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3107 (w), 1595 (w), 1553 (m), 1533 (s), 1493 (m), 1439 (m), 1391 (m), 1379 (m), 1366 (m), 1307 (w), 1277 (m), 1265 (m), 1099 (m), 1070 (w), 1051 (w), 1030 (m), 1020 (w), 1001 (w), 880 (w), 856 (m), 829 (w), 799 (m), 760 (s), 738 (s), 685 (s), 644 (m).

**Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>3</sub> [287.4]:** C 58.51, H 3.16, N 4.87, S 33.46; **gef.:** C 58.58, H 3.07, N 4.83, S 33.17.

**6.3.5.4 8-Phenyl-8H-dithieno[3,4-b:3',4'-e][1,4]thiazin (1f)**

[287.41]

Das Rohprodukt wurde nach **AV2** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt, wobei 58 mg (0.20 mmol, 22 %) von **1f** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten wurden.

**Smp.:** 137 – 138 °C. **R<sub>f</sub>**(*n*-Hexan) = 0.31.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 5.60 (d, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 3.35 Hz, 2H), 7.04 (d, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 3.32 Hz, 2H), 7.46 – 7.51 (m, 2H), 7.51 – 7.57 (m, 1H), 7.62 – 7.70 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 100.3 (CH), 117.3 (CH), 117.6 (C<sub>quart</sub>), 129.5 (CH), 130.1 (CH), 131.7 (CH), 142.6 (C<sub>quart</sub>), 143.4 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) m/z:** 286.924 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3098 (w), 2972 (w), 2886 (w), 1595 (w), 1522 (m), 1514 (m), 1489 (m), 1449 (m), 1425 (s), 1379 (m), 1369 (m), 1342 (s), 1273 (m), 1250 (m), 1179 (m), 1161 (m), 1152 (w), 1067 (m), 1038 (m), 1001 (w), 928 (w), 895 (m), 881 (w), 858 (m), 835 (w), 822 (m), 748 (s), 698 (s), 691 (m), 677 (m), 622 (m), 610 (s).

**Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>3</sub> [287.4]:** C 58.51, H 3.16, N 4.87, S 33.46; gef.: C 58.62, H 3.08, N 4.76, S 33.23.

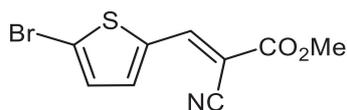
## 6.4 Ein-Topf-Verfahren zur Funktionalisierung von Thiophenen

### 6.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV3 der *LiForK*-Sequenz

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre ein Dibromaryl (1.00 Äq.) in 4.00 mL/mmol trockenem THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 1.00 Äq.) über einen Zeitraum von 10 min tropfenweise unter starkem Rühren hinzugegeben. Das Rühren wurde 30 min lang bei -78 °C fortgesetzt. Dann wurde trockenes DMF (1.50 Äq.) zugegeben. Es wurde 90 min lang bei -78 °C und dann 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde daraufhin Essigsäure (2.00 Äq.) gegeben. Nachdem 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde Cyanessigsäuremethylester (**6a**) (2.00 Äq.) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Experimentelle Details sind in Tabelle 41 aufgeführt.

**Tabelle 41.** Experimentelle Details **AV3**.

Dibromaryl [g] (mmol)	<i>n</i> -BuLi [mL] (mmol)	DMF [μL] (mmol)	<b>6a</b> [μL] (mmol)	$t_{\text{Knoevenagel}}$ [h]	Ausbeute [g] (%)
<b>4e</b>					<b>5a</b>
1.20 (5.00)	3.13 (5.00)	580 (7.50)	880 (10.0)	16	1.23 (90)
<b>7a</b>					<b>7</b>
1.92 (2.77)	1.78 (2.77)	320 (4.16)	490 (5.54)	12	1.47 (73)

**6.4.1.1 Methyl-(E)-3-(5-bromthiophen-2-yl)-2-cyanoacrylat (5a)**

[272.12]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) gereinigt. Es wurden 1.23 g (4.50 mmol, 90 %) von **5a** in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 144 – 145 °C. **R<sub>f</sub>**(*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.75.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.91 (s, 3H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.08 Hz, 1H), 7.51 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.08 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.63 Hz, 1H), 8.22 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.62 Hz, 1H).

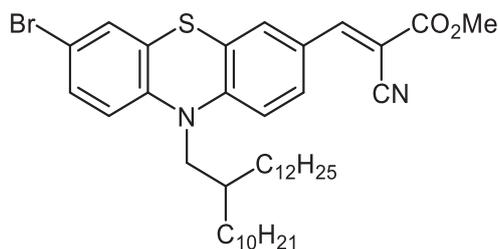
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 53.5 (CH<sub>3</sub>), 99.2 (C<sub>quart</sub>), 115.7 (C<sub>quart</sub>), 124.6 (C<sub>quart</sub>), 131.6 (CH), 137.6 (C<sub>quart</sub>), 138.1 (CH), 146.1 (CH), 163.1 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z:** 273 ([<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 25), 271 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 24), 193 (11), 192 ([M – Br]<sup>+</sup>, 100), 177 (15), 161 ([M – C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 15), 133 (25).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3113 (w), 3082 (w), 3024 (w), 2961(w), 2216 (w), 1717 (s), 1589 (s), 1555 (w), 1524 (w), 1503 (w), 1452 (w), 1429 (m), 1412 (s), 1360 (w), 1312 (m), 1246 (s), 1202 (s), 1184 (m), 1113 (w), 1090 (m), 1063 (s), 1011 (w), 980 (m), 961 (w), 934 (w), 901 (w), 866 (s), 806 (s), 758 (s), 664 (w), 629 (w).

**Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>BrNO<sub>2</sub>S [272.1]:** C 39.73., H 2.22, N 5.15, S 11.78; gef.: C 39.96, H 2.04, N 5.11, S 11.64.

### 6.4.1.2 Methyl-(*E*)-3-(7-brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2-cyanoacrylat (**7**)



[723.90]

Das Rohprodukt wurde nach **AV3** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurden 1.47 g (2.03 mmol, 73 %) von **7** in Form eines roten Öls erhalten, das nach mehreren Wochen zu einem Harz erstarrte.

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.54.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.84 – 0.92 (m, 6H), 1.17 – 1.49 (m, 40H), 1.79 – 1.94 (m, 1H), 3.88 (s, 1H), 3.96 (d,  $^3J_{HH} = 7.15$  Hz, 2H), 7.07 (d,  $^3J_{HH} = 8.71$  Hz, 1H), 7.23 (d,  $^3J_{HH} = 8.73$  Hz, 1H), 7.34 (d,  $^4J_{HH} = 2.26$  Hz, 1H), 7.38 (dd,  $^3J_{HH} = 8.63$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.30$  Hz, 1H), 7.90 (d,  $^4J_{HH} = 2.16$  Hz, 1H), 8.00 (dd,  $^3J_{HH} = 8.72$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.16$  Hz, 1H), 8.17 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  14.4 (2CH<sub>3</sub>), 24.4 (2CH<sub>2</sub>), 26.6 (2CH<sub>2</sub>), 30.06 (2CH<sub>2</sub>), 30.1 (2CH<sub>2</sub>), 30.28 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (3CH<sub>2</sub>), 30.42 (CH<sub>2</sub>), 30.55 (CH<sub>2</sub>), 30.56 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (2CH<sub>2</sub>), 32.7 (2CH<sub>2</sub>), 35.5 (CH), 52.4 (CH<sub>2</sub>), 53.4 (CH<sub>3</sub>), 100.1 (C<sub>quart</sub>), 116.3 (C<sub>quart</sub>), 116.7 (C<sub>quart</sub>), 117.5 (CH), 119.6 (CH), 125.7 (C<sub>quart</sub>), 127.2 (C<sub>quart</sub>), 127.6 (C<sub>quart</sub>), 130.4 (CH), 130.7 (CH), 131.4 (CH), 132.7 (CH), 144.2 (C<sub>quart</sub>), 151.0 (C<sub>quart</sub>), 153.7 (CH), 163.8 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z***: 724.33 ([M]<sup>+</sup>).

**IR**:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2220 (w), 1728 (m), 1586 (m), 1562 (m), 1543 (w), 1493 (w), 1456 (s), 1435 (m), 1406 (m), 1395 (w), 1377 (w), 1339 (w), 1292 (w), 1265 (m), 1254 (m), 1198 (s), 1171 (m), 1138 (w), 1092 (m), 1059 (w), 1042 (w), 984 (w), 955 (w), 885 (w), 868 (w), 808 (m), 762 (w), 737 (w), 721 (w), 692 (w), 652 (w), 638 (w).

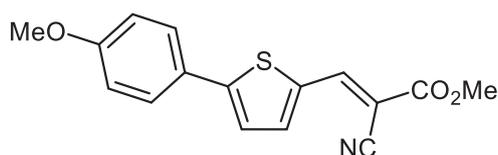
**Anal. ber. für C<sub>41</sub>H<sub>59</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S [723.9]**: C 68.03, H 8.22, N 3.87, S 4.43; gef.: C 68.28, H 8.50, N 3.81, S 4.40.

### 6.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV4 der *SLiForK*-Sequenz

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**4h**) (1.00 Äq.), ein Arylhalogenid (1.05 Äq. **8c** oder **8d**), Cäsiumfluorid (3.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (5 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat (10 mol%) in trockenem THF (8.00 mL/mmol) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C gerührt, bis der vollständige Umsatz der Startmaterialien dünnschichtchromatographisch beobachtet wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur und dann auf -78 °C abgekühlt. Zu dem abgekühlten, viskosen Reaktionsgemisch wurde *n*-Butyllithium (2.00 Äq., 1.6 M in Hexan) getropft. Danach wurde 2 h lang bei -78 °C stark gerührt, wonach trockenes DMF (2.00 Äq.) zugegeben und das Rühren bei -78 °C weitere 90 min lang fortgesetzt wurde. Dann wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Essigsäure (10.00 Äq.) zugegeben und 15 min lang bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann wurde eine Acceptor-Komponente **6** (2.00 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag wurden die zumeist intensiv gefärbten Rohprodukte nach Einengen am Rotationsverdampfer säulenchromatographisch an Kieselgel und gegebenenfalls durch zusätzliche Umkristallisation gereinigt. Für experimentelle Details siehe Tabelle 42.

Tabelle 42. Experimentelle Details AV4.

<b>4h</b> [mg] (mmol)	Arylhalogenid <b>8</b> [mg] (mmol)	Acceptor-Komp. <b>6</b> [mg] (mmol)	$t_{Suzuki}$ [h]	$t_{Knoevenagel}$ [h]	Ausbeute <b>5</b> [mg] (%)
	<b>8c</b>	<b>6a</b>			<b>5b</b>
105 (0.50)	124 (0.530)	99.0 (1.00)	1	15	131 (88)
	<b>8c</b>	<b>6b</b>			<b>5d</b>
210 (1.00)	246 (1.05)	132 (2.00)	1.5	16.5	118 (44)
	<b>8c</b>	<b>6c</b>			<b>5e</b>
210 (1.00)	246 (1.05)	324 (2.00)	1.5	16.5	68.0 (19)
	<b>8c</b>	<b>6d</b>			<b>5f</b>
210 (1.00)	246 (1.05)	294 (2.00)	1.5	16.5	175 (50)
	<b>8d</b>	<b>6a</b>			<b>5g</b>
486 (2.31)	788 (2.43)	482 (4.86)	24	24	612 (61)

6.4.2.1 (*E*)-2-Cyano-3-(5-(4-methoxyphenyl)thiophen-2-yl)acrylat (**5b**)

[299.34]

Das Rohprodukt wurde nach **AV4** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurden 131 mg (0.470 mmol, 88 %) von **5b** in Form eines orangen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 145 – 150 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.30.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 3.78 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 7.03 – 7.10 (m, 2H), 7.59 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.06 Hz, 1H), 7.73 – 7.80 (m, 2H), 7.69 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.08 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.59 Hz, 1H), 8.43 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.52 Hz, 1H).

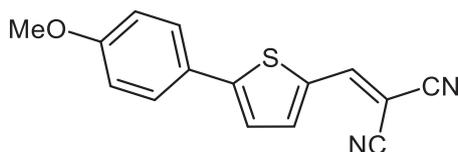
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 53.3 (CH<sub>3</sub>), 55.9 (CH<sub>3</sub>), 97.7 (C<sub>quart</sub>), 115.7 (CH), 116.7 (C<sub>quart</sub>), 124.6 (CH), 126.3 (C<sub>quart</sub>), 128.8 (CH), 134.8 (C<sub>quart</sub>), 142.0 (CH), 147.6 (CH), 155.4 (C<sub>quart</sub>), 162.1 (C<sub>quart</sub>), 163.9 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z:** 300 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 18), 299 ([M]<sup>+</sup>, 100), 284 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 32), 278 (12), 277 (29), 268 ([M – CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 10), 262 (18), 240 ([M – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 9), 196 (16), 192 ([M – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 9), 183 (18), 149 (14).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3038 (w), 3007 (w), 2953 (w), 2837 (w), 2216 (w), 1709 (s), 1607(w), 1578 (s), 1557 (w), 1526 (w), 1495 (m), 1427 (s), 1393 (w), 1368 (w), 1337 (w), 1280 (m), 1252 (s), 1211 (s), 1204 (s), 1180 (s), 1117 (m), 1080 (m), 1063 (s), 1024 (s), 1009 (m), 955 (m), 930 (w), 799 (s), 758 (s), 719 (w), 692 (m), 662 (m), 629 (m).

**Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S [299.3]:** C 64.20, H 4.38, N 4.68, S 10.71; gef.: C 64.23, H 4.51, N 4.68, S 10.41.

## 6.4.2.2 (2-((5-(4-Methoxyphenyl)thiophen-2-yl)methylen)malononitril (5d)



Das Rohprodukt wurde nach **AV4** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Es wurden 118 mg (0.440 mmol, 44 %) von **5d** in Form eines orangen Feststoffes erhalten. Bei **3a** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[261]</sup>

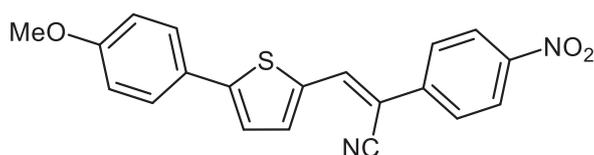
**Smp.:** 188 – 191 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.35.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 3.83 (s, 3H), 7.02 – 7.10 (m, 2H), 7.72 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.11 Hz, 1H), 7.73 – 7.80 (m, 2H), 7.91 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.14 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.59 Hz, 1H), 8.60 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.56 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 55.5 (CH<sub>3</sub>), 73.7 (C<sub>quart</sub>), 114.0 (C<sub>quart</sub>), 114.7 (C<sub>quart</sub>), 115.0 (CH), 124.5 (CH), 128.1 (CH), 133.1 (C<sub>quart</sub>), 142.7 (CH), 152.6 (CH), 155.5 (C<sub>quart</sub>), 161.0 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z:** 267 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 18), 266 ([M]<sup>+</sup>, 100), 252 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 251 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 65), 223 (46), 196 (11).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3098 (w), 3026 (w), 2980 (w), 2959 (w), 2938 (w), 2839 (w), 2218 (m), 1607 (w), 1568 (s), 1558 (m), 1493 (w), 1435 (m), 1417 (m), 1360 (w), 1331 (m), 1292 (w), 1250 (m), 1209 (m), 1177 (s), 1144 (m), 1125 (w), 1113 (w), 1080 (s), 1034 (m), 939 (m), 903 (w), 826 (s), 804 (s), 783 (s), 748 (w), 683 (m), 669 (m), 631 (w), 606 (s).

6.4.2.3 (Z)-3-(5-(4-Methoxyphenyl)thiophen-2-yl)-2-(4-nitrophenyl)acrylnitril (**5e**)

[362.40]

Das Rohprodukt wurde nach **AV4** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und durch Suspension in siedendem Ethanol gereinigt. Es wurden 68 mg (0.19 mmol, 19 %) von **5e** in Form eines roten Pulvers erhalten.

**Smp.:** 207 – 211 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.35.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 3.82 (s, 3H), 7.01 – 7.09 (m, 2H), 7.61 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.96 Hz, 1H), 7.68 – 7.75 (m, 2H), 7.82 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.02 Hz, 1H), 7.93 – 8.01 (m, 2H), 8.27 – 8.37 (m, 2H), 8.52 (s, 1H).

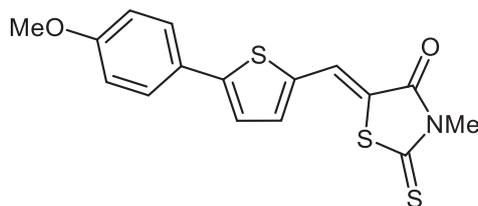
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 353 K): δ 55.1 (CH<sub>3</sub>), 102.8 (C<sub>quart</sub>), 114.6 (CH), 117.2 (C<sub>quart</sub>), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 125.0 (C<sub>quart</sub>), 126.0 (CH), 127.2 (CH), 135.0 (C<sub>quart</sub>), 137.4 (CH), 138.3 (CH), 139.8 (C<sub>quart</sub>), 146.7 (C<sub>quart</sub>), 150.0 (C<sub>quart</sub>), 160.0 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z:** 363 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 22), 362 ([M]<sup>+</sup>, 100), 347 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 22), 273 (12), 272 (13), 240 ([M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 13).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2978 (w), 1599 (w), 1570 (m), 1512 (s), 1501 (m), 1491 (m), 1439 (m), 1431 (s), 1416 (m), 1369 (w), 1337 (s), 1296 (m), 1258 (s), 1219 (m), 1175 (s), 1148 (w), 1111 (m), 1067 (m), 1026 (s), 1009 (m), 989 (m), 959 (w), 934 (m), 893 (w), 835 (s), 806 (s), 797 (m), 748 (s), 686 (s), 679 (w), 652 (m).

**Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S [362.4]:** C 66.13, H 3.89, N 7.73, S 8.85; gef.: C 66.29, H 3.94, N 7.72, S 8.65.

#### 6.4.2.4 (Z)-5-((5-(4-Methoxyphenyl)thiophen-2-yl)methylen)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on (5f)



[347.47]

Das Rohprodukt wurde nach **AV4** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und durch Suspension in siedendem Ethanol gereinigt. Es wurden 175 mg (0.500 mmol, 50 %) von **5f** in Form eines orangen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 195 – 197 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.50.

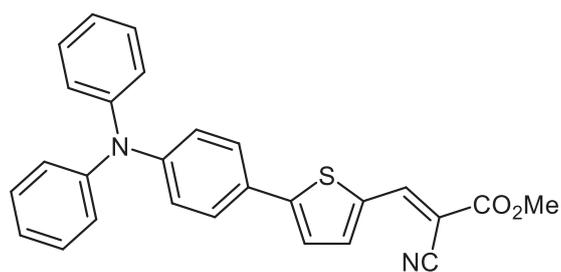
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 353 K): δ 3.42 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 7.00 – 7.07 (m, 2H), 7.56 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.97 Hz, 1H), 7.69 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.05 Hz, 1H), 7.70 – 7.72 (m, 2H), 8.00 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 353 K): δ 30.8 (CH<sub>3</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 114.6 (CH), 118.8 (C<sub>quart</sub>), 124.2 (CH), 124.9 (C<sub>quart</sub>), 125.4 (CH), 127.0 (CH), 135.2 (C<sub>quart</sub>), 136.8 (CH), 151.6 (C<sub>quart</sub>), 160.0 (C<sub>quart</sub>), 166.2 (C<sub>quart</sub>), 191.9 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z:** 348 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 10), 347 ([M]<sup>+</sup>, 51), 247 (16), 246 ([M – C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NOS]<sup>+</sup>, 100), 231 ([M – C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NOS – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 57), 203 (21), 123 (18).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2945 (w), 1697 (s), 1605 (w), 1582 (s), 1526 (w), 1433 (m), 1420 (s), 1348 (m), 1285 (s), 1248 (s), 1204 (m), 1182 (m), 1173 (m), 1113 (s), 1067 (s), 1055 (m), 1028 (s), 1007 (m), 988 (m), 957 (m), 939 (m), 923 (m), 907 (m), 878 (w), 826 (s), 812 (m), 789 (s), 731 (s), 700 (m), 652 (m), 640 (m), 627 (m).

**Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [347.5]:** C 55.31, H 3.77, N 4.03, S 27.68; gef.: C 55.33, H 3.80, N 4.03, S 27.38.

6.4.2.5 Methyl-(*E*)-2-cyano-3-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)acrylat (5g)

[436.53]

Das Rohprodukt wurde nach **AV4** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurden 612 mg (1.41 mmol, 61 %) von **5g** in Form eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 170 – 173 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.29.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 3.87 (s, 3H), 7.01 – 7.08 (m, 2H), 7.11 – 7.19 (m, 6H), 7.32 – 7.40 (m, 4H), 7.60 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.08 Hz, 1H), 7.67 – 7.74 (m, 2H), 7.97 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.08 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.59 Hz, 1H), 8.42 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.58 Hz, 1H).

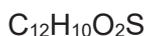
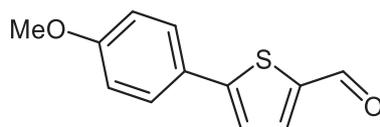
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 53.3 (CH<sub>3</sub>), 97.6 (C<sub>quart</sub>), 116.7 (C<sub>quart</sub>), 122.9 (CH), 124.5 (CH), 125.0 (CH), 126.2 (CH), 126.7 (C<sub>quart</sub>), 128.3 (CH), 130.5 (CH), 134.9 (C<sub>quart</sub>), 141.9 (CH), 147.4 (CH), 147.9 (C<sub>quart</sub>), 150.3 (C<sub>quart</sub>), 155.4 (C<sub>quart</sub>), 164.0 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI) *m/z*:** 436.167 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3090 (w), 2957 (w), 1722 (m), 1695 (w), 1574 (s), 1558 (m), 1458 (s), 1427 (s), 1315 (m), 1292 (s), 1279 (s), 1254 (s), 1213 (s), 1188 (s), 1179 (s), 1155 (m), 1125 (w), 1092 (w), 1067 (s), 1028 (m), 1003 (m), 968 (m), 955 (m), 939 (m), 918 (w), 895 (w), 843 (m), 814 (s), 804 (m), 752 (s), 723 (m), 696 (s), 664 (m), 638 (m).

**Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S [436.5]:** C 74.29, H 4.62, N 6.42, S 7.34; gef.: C 74.01, H 4.77, N 6.25, S 7.14.

### 6.4.3 Synthese von 5-(4-Methoxyphenyl)thiophen-2-carbaldehyd (**5-Ald**)



[218.27]

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 210 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**4h**), 246 mg (1.05 mmol, 1.05 Äq.) 4-Iodanisol (**8c**), 456 mg (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Cäsiumfluorid, 29.0 mg (50.0  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und 29.0 mg (0.100 mmol, 10 mol%) Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat in 10.0 mL trockenem THF vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang bei 70 °C gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur und dann auf -78 °C abgekühlt. Zu dem abgekühlten, viskosen Reaktionsgemisch wurden 1.25 mL (2.00 mmol, 1.6 M in Hexan, 2.00 Äq.) *n*-Butyllithium getropft. Anschließend wurde 2 h lang bei -78 °C stark gerührt. Dann wurde 150  $\mu\text{L}$  (2.00 mmol, 2.00 Äq.) trockenes DMF zugegeben und abermals 90 min lang bei -78 °C gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt, wonach etwa 10 mL Wasser zugegeben wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt, wobei 98.0 mg (0.450 mmol, 45 %) von **5-Ald** als beiger Feststoff erhalten wurden.

Die Zwischenstufe der *SLiForK*-Sequenz **5-Ald** ist literaturbekannt, wurde aber nach einem anderen Verfahren synthetisiert.<sup>[262]</sup>

**Smp.:** 182 – 184 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.36.

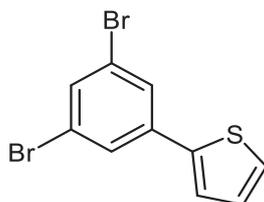
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.85 (s, 3H), 6.93 – 6.98 (m, 2H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.94 Hz, 1H), 7.59 – 7.64 (m, 2H), 7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.96 Hz, 1H), 9.86 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  55.6 (CH<sub>3</sub>), 114.8 (CH), 123.2 (CH), 126.1 (C<sub>quart</sub>), 128.0 (CH), 137.6 (CH), 141.9 (C<sub>quart</sub>), 154.7 (C<sub>quart</sub>), 161.0 (C<sub>quart</sub>), 182.6 (CH).

**MS(EI) m/z:** 219 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 15), 218 ([M]<sup>+</sup>, 100), 217 ([M – H]<sup>+</sup>, 31), 203 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 45), 175 ([C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>OS]<sup>+</sup>, 27), 147 (40), 145 (28), 102 (17), 77 (11).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2980 (w), 2891 (w), 1647 (s), 1601 (m), 1506 (w), 1449 (m), 1439 (m), 1418 (m), 1385 (w), 1288 (m), 1256 (m), 1223 (m), 1182 (m), 1113 (w), 1057 (m), 1024 (m), 957 (w), 833 (m), 802 (s), 756 (m), 689 (m), 667 (m).

#### 6.4.4 Synthese von 2-(3,5-Dibromphenyl)thiophen (**4g**) als Startmaterial für die $S^2LiForK$ -Sequenz



[318.03]

In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 2.101 g (10.00 mmol, 1.000 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**4h**) und 5.318 g (16.89 mmol, 1.690 Äq.) 1,3,5-Tribrombenzol in 35.00 mL Toluol gelöst. Dann wurde 15.00 mL (30.00 mmol, 3.000 Äq., 2 M in Wasser) Kaliumcarbonat zugegeben und die zweiphasige Reaktionsmischung unter starkem Rühren 5 min lang mit Stickstoff entgast. Dann wurde 116.0 mg (100.0  $\mu$ mol, 1 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) zugegeben und 16 h lang bei 80 °C gerührt. Dann wurde etwa 50 mL Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 1.944 g (6.11 mmol, 61 %) von **4g** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 59 – 63 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan) = 0.74.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  7.16 (dd,  $^3J_{HH} = 5.11$  Hz,  $^3J_{HH} = 3.68$  Hz, 1H), 7.57 (dd,  $^3J_{HH} = 5.10$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.15$  Hz, 1H), 7.62 (dd,  $^3J_{HH} = 3.69$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.16$  Hz, 1H), 7.65 (t,  $^4J_{HH} = 1.71$  Hz, 1H), 7.82 (d,  $^4J_{HH} = 1.72$  Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  124.1 (C<sub>quart</sub>), 126.4 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.4 (CH), 133.1 (CH), 139.0 (C<sub>quart</sub>), 141.1 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) *m/z*:** 320 ([<sup>281</sup>Br – M]<sup>+</sup>, 50), 318 ([<sup>79</sup>Br <sup>81</sup>Br – M]<sup>+</sup>, 100), 316 ([<sup>279</sup>Br – M]<sup>+</sup>, 50), 159 ([M – 2Br]<sup>+</sup>, 16), 158 ([M – 2Br]<sup>+</sup>, 98), 114 (18), 113 (14), 79 (16).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3067 (w), 1784 (w), 1582 (m), 1549 (m), 1526 (m), 1443 (m), 1418 (m), 1346 (w), 1331 (w), 1288 (w), 1215 (w), 1105 (w), 1092 (w), 1057 (w), 999 (w), 982 (w), 895 (w), 858 (m), 833 (m), 820 (s), 754 (m), 743 (m), 729 (m), 692 (s), 664 (m).

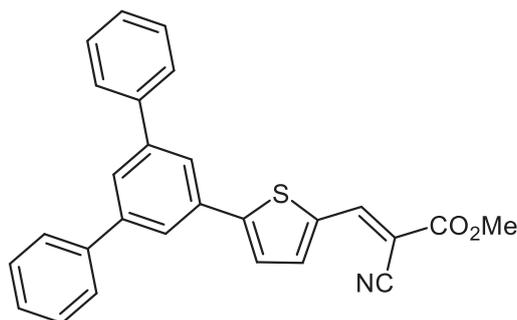
**Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>S [318.0]:** C 37.77, H 1.90, S 10.08; gef.: C 38.01, H 1.92, S 10.07.

### 6.4.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV5 der S<sup>2</sup>LiForK-Sequenz

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre eine halogenierte Thiophen-Komponente (1.00 Äq. **4g** oder **4i**), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan (**8b**) (2.10 Äq.), Cäsiumfluorid (6.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (5 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat (10 mol%) in trockenem THF (8.00 mL/mmol) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C gerührt, bis der vollständige Umsatz dünnschichtchromatographisch beobachtet wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur und dann auf -78 °C abgekühlt. Zu dem abgekühlten, viskosen Reaktionsgemisch wurde *n*-Butyllithium (2.00 Äq., 1.6 M in Hexan) getropft. Danach wurde 2 h lang bei -78 °C stark gerührt, wonach trockenes DMF (2.00 Äq.) zugegeben und das Rühren bei -78 °C weitere 90 min lang fortgesetzt wurde. Dann wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Essigsäure (10.00 Äq.) zugegeben und 15 min lang bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann wurde Methyl-2-cyanoacetat (**6a**) (2.00 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag wurden die intensiv gefärbten Rohprodukte nach Einengen am Rotationsverdampfer säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Für experimentelle Details siehe Tabelle 43.

**Tabelle 43.** Experimentelle Details AV5.

Thiophen-Komponente <b>4</b> [mg] (mmol)	<b>8b</b> [mg] (mmol)	<i>t</i> <sub>Suzuki</sub> [h]	<i>t</i> <sub>Knoevenagel</sub> [h]	Ausbeute <b>5</b> [mg] (%)
<b>4g</b>				<b>5c</b>
165 (0.520)	223 (1.09)	2	15	168 (77)
<b>4i</b>				<b>5h</b>
268 (1.00)	429 (2.10)	3.5	16	186 (50)

6.4.5.1 Methyl-(*E*)-3-(5-([1,1':3',1''-terphenyl]-5'-yl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylat (**5c**)

[421.51]

Das Rohprodukt wurde nach **AV5** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurden 168 mg (0.400 mmol, 77 %) von **5c** in Form eines orangen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 192 – 202 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.32.

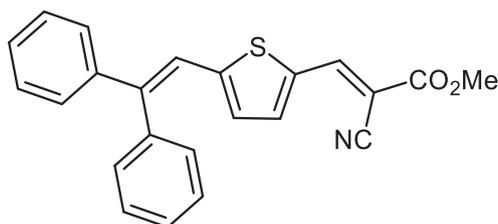
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.42 (s, 3H), 6.95 – 7.03 (m, 2H), 7.04 – 7.12 (m, 4H), 7.37 – 7.44 (m, 4H), 7.52 (t, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.65 Hz, 1H), 7.57 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.65 Hz, 2H), 7.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.05 Hz, 1H), 7.69 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.05 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.60 Hz, 1H), 8.19 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.60 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 53.1 (CH<sub>3</sub>), 97.0 (C<sub>quart</sub>), 115.9 (C<sub>quart</sub>), 123.6 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 127.2 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 133.7 (C<sub>quart</sub>), 134.9 (C<sub>quart</sub>), 139.4 (C<sub>quart</sub>), 142.0 (CH), 142.3 (C<sub>quart</sub>), 147.4 (CH), 153.2 (C<sub>quart</sub>), 162.8 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) *m/z*:** 422 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 30), 421 ([M]<sup>+</sup>, 100), 363 ([M – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 12), 362 ([M – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 12), 340 (11), 211 (14), 195 (20), 181 (29).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3061(w), 3022 (w), 2953 (w), 2930 (w), 2870 (w), 1715 (s), 1578 (s), 1497 (w), 1433 (s), 1406 (m), 1368 (m), 1323 (w), 1267 (s), 1206 (m), 1142 (m), 1126 (w), 1096 (m), 1076 (m), 1059 (m), 1034 (w), 914 (w), 864 (m), 816 (s), 748 (s), 743 (s), 692 (s), 650 (m), 611 (m).

**Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S [421.5]:** C 76.94, H 4.54, N 3.32, S 7.61; gef.: C 77.08, H 4.62, N 3.27, S 7.38.

6.4.5.2 Methyl-(*E*)-2-cyano-3-(5-(2,2-diphenylvinyl)thiophen-2-yl)acrylat (**5h**)C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S

[371.45]

Das Rohprodukt wurde nach **AV5** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurden 186 mg (0.500 mmol, 50 %) von **5h** in Form eines roten Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 165 – 166 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.33.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 3.82 (s, 3H), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.05 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.65 Hz, 1H), 7.26 – 7.32 (m, 2H), 7.32 – 7.41 (m, 3H), 7.41 – 7.46 (m, 2H), 7.50 – 7.60 (m, 4H), 7.79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.08 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.64 Hz, 1H), 8.19 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.64 Hz, 1H).

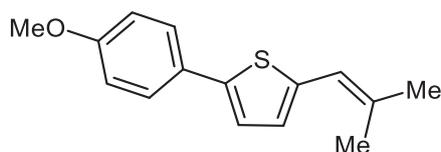
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 53.3 (CH<sub>3</sub>), 98.1 (C<sub>quart</sub>), 116.3 (C<sub>quart</sub>), 121.0 (CH), 128.0 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 130.5 (CH), 130.7 (CH), 131.4 (CH), 136.6 (C<sub>quart</sub>), 138.7 (CH), 139.3 (C<sub>quart</sub>), 141.7 (C<sub>quart</sub>), 146.1 (C<sub>quart</sub>), 146.9 (CH), 152.2 (C<sub>quart</sub>), 163.8 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z:** 372 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 27), 371 ([M]<sup>+</sup>, 100), 340 ([M – CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 3), 338 (15), 312 ([M – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 8), 310 (13), 293 (13), 278 (11), 271 (12).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2949 (w), 2868 (w), 1719 (w), 1622 (w), 1599 (w), 1557 (m), 1497 (w), 1472 (w), 1460 (w), 1447 (w), 1427 (m), 1391 (w), 1369 (w), 1317 (m), 1287 (w), 1254 (m), 1211 (w), 1182 (m), 1109 (w), 1090 (w), 1078 (w), 1053 (w), 1020 (w), 991 (w), 962 (w), 933 (w), 903 (w), 828 (s), 804 (m), 772 (m), 758 (m), 741 (w), 702 (m), 664 (w).

**Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S [371.5]:** C 74.37, H 4.61, N 3.77, S 8.63; gef.: C 74.18, H 4.65, N 3.77, S 8.43.

### 6.4.6 Synthese von 2-(4-Methoxyphenyl)-5-(2-methylprop-1-en-1-yl)thiophen (**5i**) via *SLiForW*-Sequenz



$C_{15}H_{16}OS$

[244.35]

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 210 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**4h**), 246 mg (1.05 mmol, 1.05 Äq.) 4-Iodanisol (**8c**), 456 mg (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Cäsiumfluorid, 29.0 mg (50.0  $\mu$ mol, 5 mol%) Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und 29.0 mg (0.100 mmol, 10 mol%) Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat in 10.0 mL trockenem THF vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h lang bei 70 °C gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur und dann auf -78 °C abgekühlt. Zu dem abgekühlten, viskosen Reaktionsgemisch wurden 1.25 mL (2.00 mmol, 1.6 M in Hexan, 2.00 Äq.) *n*-Butyllithium getropft. Anschließend wurde 2 h lang bei -78 °C stark gerührt. Dann wurde 150  $\mu$ L (2.00 mmol, 2.00 Äq.) trockenes DMF zugegeben und abermals 90 min lang bei -78 °C gerührt. Dann wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 865 mg (2.00 mmol, 2.00 Äq.) Isopropyltriphenylphosphoniumiodid (**9**) zugegeben und 30 min lang bei Raumtemperatur und dann 19 h lang bei 70 °C gerührt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt, wobei 155 mg (0.630 mmol, 63 %) **5i** als farbloser Feststoff erhalten wurden.

**Smp.:** 91 – 93 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.44.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  1.92 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 6.37 – 6.42 (m, 1H), 6.89 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.75 Hz, 1H), 6.93 – 7.01 (m, 2H), 7.21 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.73 Hz, 1H), 7.53 – 7.62 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  20.3 (CH<sub>3</sub>), 27.2 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 115.2 (CH), 119.6 (CH), 122.7 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (C<sub>quart</sub>), 128.1 (CH), 134.7 (C<sub>quart</sub>), 140.9 (C<sub>quart</sub>), 143.1 (C<sub>quart</sub>), 1620.2 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) *m/z*:** 245 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 15), 244 ([M]<sup>+</sup>, 100), 229 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 57), 152 (11), 108 (11).

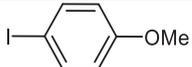
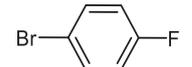
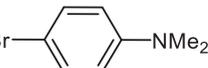
**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3686 (w), 2970 (w), 2901 (w), 1603 (w), 1570 (w), 1533 (w), 1501 (m), 1456 (w), 1435 (w), 1418 (w), 1383 (w), 1375 (w), 1352 (w), 1310 (w), 1287 (m), 1246 (m), 1227 (w), 1182 (m), 1128 (w), 1113 (m), 1074 (w), 1063 (m), 1032 (s), 881 (w), 845 (m), 827 (s), 810 (w), 789 (s), 689 (w), 669 (w).

**Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>OS [244.4]:** C 73.73., H 6.60, S 13.12; gef. C 73.90, H 6.75, S 13.04.

### 6.4.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV6 der SLiBS-Sequenz

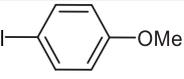
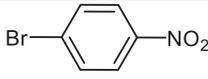
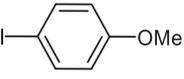
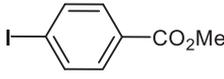
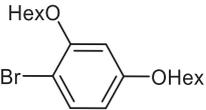
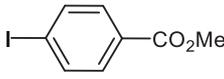
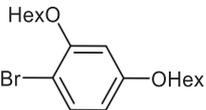
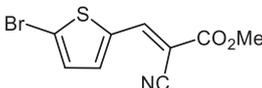
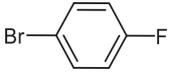
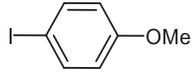
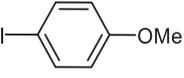
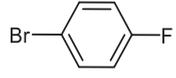
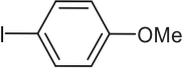
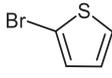
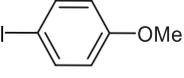
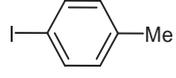
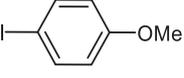
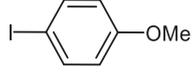
In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**4h**) (1.00 Äq.), ein Arylhalogenid **8** (1.05 Äq.), Cäsiumfluorid (3.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (5 mol%) und Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat (10 mol%) in trockenem THF (8.00 mL/mmol) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C gerührt, bis der vollständige Umsatz der Startmaterialien dünn-schichtchromatographisch beobachtet wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur und dann auf -78 °C abgekühlt. Zu dem abgekühlten, viskosen Reaktionsgemisch wurde *n*-Butyllithium (2.00 Äq., 1.6 M in Hexan) getropft. Danach wurde 2 h lang bei -78 °C stark gerührt, wonach bei -78 °C Trimethylborat (2.00 Äq.) zugegeben wurde. Daraufhin wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden ein weiteres Arylhalogenid **8** (1.20 Äq.) und erneut Cäsiumfluorid (3.00 Äq.) zugegeben, wonach über Nacht bei 70 °C gerührt wurde. Das Rohprodukt wurde nach Einengen am Rotationsverdampfer säulenchromatographisch an Kieselgel und gegebenenfalls durch zusätzliche Umkristallisation gereinigt. Für experimentelle Details siehe Tabelle 44.

Tabelle 44. Experimentelle Details AV6.

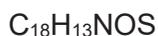
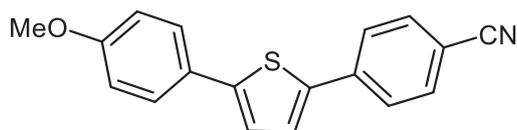
<b>4h</b> [mg] (mmol)	1. Ar-X <b>8</b> [mg] (mmol)	2. Ar-X <b>8</b> [mg] (mmol)	$t_{\text{Suzuki 1}}$ [h]	$t_{\text{Suzuki 2}}$ [h]	Ausbeute <b>10</b> [mg] (%)
105 (0.500)	 <b>8c</b> 123 (0.530)	 <b>8e</b> 109 (0.600)	2	23.5	<b>10a</b> 125 (86) <sup>a</sup>
110 (0.520)	 <b>8g</b> 96.0 (0.550)	 <b>8e</b> 113 (0.620)	1.5	16	<b>10b</b> 84 (60)
105 (0.500)	 <b>8h</b> 105 (0.520)	 <b>8e</b> 109 (0.600)	2	18	<b>10c</b> 48 (36)

a) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) wurde als Katalysator verwendet.

Tabelle 44. Experimentelle Details AV6 – Fortsetzung.

<b>4h</b>	1. Ar-X <b>8</b>	2. Ar-X <b>8</b>	$t_{\text{Suzuki 1}}$	$t_{\text{Suzuki 2}}$	Ausbeute <b>10</b>
[mg] (mmol)	[mg] (mmol)	[mg] (mmol)	[h]	[h]	[mg] (%)
105 (0.500)	 <b>8c</b> 123 (0.530)	 <b>8j</b> 121 (0.600)	1.5	18	<b>10d</b> 127 (82)
105 (0.500)	 <b>8c</b> 123 (0.530)	 <b>8k</b> 157 (0.600)	1.5	16	<b>10e</b> 35 (22)
94.0 (0.450)	 <b>8i</b> 169 (0.470)	 <b>8k</b> 142 (0.540)	2	18	<b>10f</b> 176 (79)
94.0 (0.450)	 <b>8i</b> 167 (0.470)	 <b>5a</b> 147 (0.540)	17	20.5	<b>10g</b> 123 (36)
105 (0.500)	 <b>8g</b> 92.0 (0.530)	 <b>8c</b> 140 (0.600)	1.5	17.5	<b>10h</b> 137 (96)
105 (0.500)	 <b>8g</b> 92.0 (0.530)	 <b>8c</b> 140 (0.600)	1	18.5	<b>10h</b> 134 (94)
105 (0.500)	 <b>8c</b> 123 (0.530)	 <b>4k</b> 101 (0.620)	1.5	18	<b>10i</b> 108 (79)
105 (0.500)	 <b>8c</b> 123 (0.530)	 <b>8l</b> 131 (0.600)	2	18	<b>10j</b> 123 (87)
105 (0.500)	 <b>8c</b> 123 (0.530)	 <b>8c</b> 140 (0.600)	2	18	<b>10k</b> 104 (70)

## 6.4.7.1 4-(5-(4-Fluorphenyl)thiophen-2-yl)benzonitril (10a)



[291.37]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert mit der Ausnahme, dass Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator verwendet wurde, und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 125 mg (0.130 mmol, 86 %) von **10a** in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten. Bei **10a** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[162]</sup>

**Smp.:** 160 – 164 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.23.

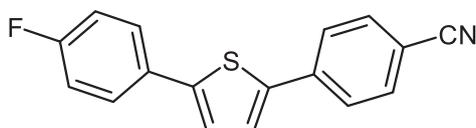
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 3.85 (s, 3H), 7.00 – 7.04 (m, 2H), 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.84 Hz, 1H), 7.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.90 Hz, 1H), 7.65-7.68 (m, 2H), 7.79 – 7.82 (m, 2H), 7.87 – 7.90 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 55.8 (CH<sub>3</sub>), 111.1 (C<sub>quart</sub>), 115.4 (CH), 119.3 (C<sub>quart</sub>), 124.6 (CH), 126.5 (CH), 127.2 (C<sub>quart</sub>), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 133.7 (CH), 139.4 (C<sub>quart</sub>), 140.6 (C<sub>quart</sub>), 146.7 (C<sub>quart</sub>), 160.9 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z:** 291 ([M]<sup>+</sup>, 10), 150 (10), 127 (16), 85 (11), 57 (12), 71 (15).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3053 (w), 3026 (w), 2965 (w), 2839 (w), 2230 (w), 1599 (w), 1537 (w), 1495 (w), 1452 (w), 1435 (w), 1398 (w), 1294 (w), 1277 (w), 1252 (w), 1177 (m), 1142 (w), 1126 (w), 1113 (w), 1070 (w), 1024 (m), 939 (w), 849 (w), 829 (m), 820 (w), 799 (s), 743 (w), 719 (w), 704 (w), 679 (w).

## 6.4.7.2 4-(5-(4-Methoxyphenyl)thiophen-2-yl)benzonitril (10b)



[279.33]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 84 mg (0.30 mmol, 60 %) von **10a** in Form eines gelben Feststoffes erhalten. Bei **10b** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[162]</sup>

**Smp.:** 161 – 164 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.42.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.07 – 7.15 (m, 2H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.97 Hz, 1H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> =

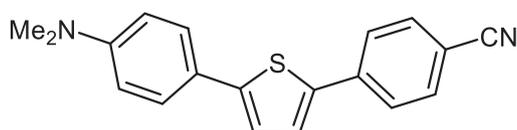
3.87 Hz, 1H), 7.56 – 7.63 (m, 2H), 7.63 – 7.72 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  110.6 (C<sub>quart</sub>), 116.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.0 Hz, CH), 118.9 (C<sub>quart</sub>), 124.5 (d, <sup>5</sup>J<sub>CF</sub> = 1.2 Hz, CH), 125.8 (CH), 126.2 (CH), 127.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8.1 Hz, CH), 130.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.4 Hz, C<sub>quart</sub>), 132.9 (CH), 138.5 (C<sub>quart</sub>), 141.1 (d, <sup>6</sup>J<sub>CF</sub> = 2.3 Hz, C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 162.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 248.5 Hz, C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z**: 280 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 19), 279 ([M]<sup>+</sup>, 100), 207 (13), 146 (14), 139 (14), 131 (12), 129 (19), 128 (11), 117 (46), 115 (11), 103 (18), 91 (40), 85 (13), 77 (12).

**IR**:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2218 (w), 1061 (m), 1543 (w), 1495 (m), 1450 (m), 1412 (w), 1339 (w), 1300 (w), 1275 (w), 1227 (m), 1177 (w), 1161 (m), 1123 (w), 1099 (w), 1069 (w), 1013 (w), 945 (w), 829 (m), 793 (s).

#### 6.4.7.3 4-(5-(4-(Dimethylamino)phenyl)thiophen-2-yl)benzotrifluorid (10c)



C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S

[304.41]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt. Es wurden 48 mg (0.16 mmol, 36 %) von **10c** in Form eines gelben Feststoffes erhalten. Bei **10c** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[263]</sup>

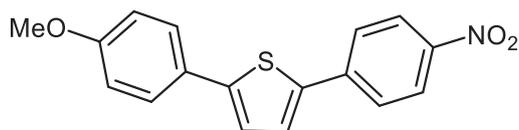
**Smp.**: 269 – 274 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.38.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.02 (s, 6H), 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.84 Hz, 1H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.86 Hz, 1H), 7.51 – 7.55 (m, 2H), 7.62 – 7.69 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  40.9 (CH<sub>3</sub>), 43.7 (CH<sub>3</sub>), 100.2 (C<sub>quart</sub>), 110.1 (C<sub>quart</sub>), 113.3 (C<sub>quart</sub>), 119.1 (C<sub>quart</sub>), 122.5 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 132.8 (CH), 132.9 (C<sub>quart</sub>), 139.1 (C<sub>quart</sub>), 147.3 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z**: 305 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 22), 304 ([M]<sup>+</sup>, 100), 303 ([M]<sup>+</sup>, 33), 289 (13), 288 (17), 151 (19), 143 (18).

**IR**:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2990 (w), 2893 (w), 2806 (w), 2357 (w), 2220 (w), 1597 (m), 1491 (m), 1356 (w), 1325 (w), 1287 (w), 1256 (w), 1223 (m), 1198 (w), 1177 (w), 1123 (w), 1111 (w), 1065 (m), 937 (w), 835 (m), 810 (m), 795 (s), 756 (w), 719 (w).

6.4.7.4 2-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)thiophen (**10d**)

[311.36]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurden 127 mg (0.408 mmol, 82 %) von **10d** in Form eines orangen Feststoffes erhalten. Bei **10d** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[161]</sup>

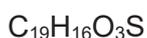
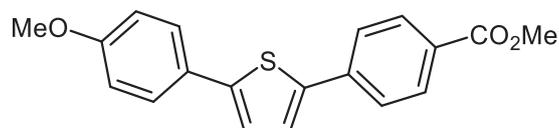
**Smp.:** 151 – 152 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.53.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 3.85 (s, 3H), 6.98 – 7.06 (m, 2H), 7.44 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3,90 Hz, 1H), 7.63 – 7.73 (m, 3H), 7.91 – 7.97 (m, 2H), 8.24 – 8.31 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 55.7 (CH<sub>3</sub>), 115.4 (C<sub>quart</sub>), 124.8 (C<sub>quart</sub>), 125.3 (C<sub>quart</sub>), 126.4 (C<sub>quart</sub>), 127.1 (CH), 127.9 (C<sub>quart</sub>), 128.5 (C<sub>quart</sub>), 140.1 (CH), 141.4 (CH), 147.4 (CH), 147.5 (CH), 160.9 (CH).

**MS(EI) *m/z*:** 311 ([M]<sup>+</sup>, 5), 296 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 1), 250 ([M – CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 1).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3098 (w), 3021 (w), 2959 (w), 2920 (w), 2837 (w), 2436 (w), 2359 (w), 1589 (m), 1501 (m), 1487 (m), 1439 (m), 1329 (s), 1317 (s), 1275 (m), 1246 (m), 1184 (m), 1150 (w), 1105 (s), 1069 (m), 1022 (m), 1009 (m), 963 (w), 851 (s), 829 (s), 799 (s), 748 (s), 689 (m), 673 (w).

6.4.7.5 Methyl-4-(5-(4-methoxyphenyl)thiophen-2-yl)benzoat (**10e**)

[324.39]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 35 mg (0.11 mmol, 22 %) von **10e** in Form eines beigen Feststoffes erhalten. Bei **10e** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[263]</sup>

**Smp.:** 218 – 221 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.25.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.85 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 6.91 – 6.96 (m, 2H), 7.21 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.79 Hz, 1H), 7.38 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.77, 1H), 7.55 – 7.58 (m, 2H), 7.66 – 7.69 (m, 2H), 8.02 – 8.05

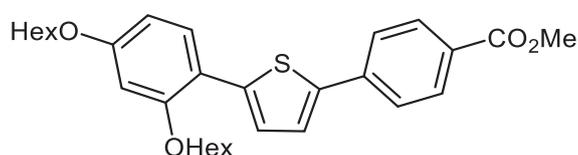
(m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 52.2 (CH<sub>3</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 114.5 (CH), 123.4 (CH), 125.2 (CH), 125.6 (CH), 127.1 (C<sub>quart</sub>), 127.3 (CH), 128.8 (C<sub>quart</sub>), 130.5 (CH), 138.9 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 159.8 (C<sub>quart</sub>), 166.9 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) m/z (%):** 324 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2999 (w), 2951 (w), 2841 (w), 1705 (s), 1599 (m), 1499 (m), 1452 (m), 1427 (m), 1410 (w), 1287 (m), 1273 (s), 1249 (s), 1178 (s), 1111 (s), 1026 (m), 1014 (m), 962 (m), 939 (w), 852 (m), 831 (s), 799 (s), 768 (s), 696 (m).

#### 6.4.7.6 Methyl-4-(5-(2,4-bis(hexyloxy)phenyl)thiophen-2-yl)benzoat (10f)



C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>S

[494.69]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. Es wurden 176 mg (0.356 mmol, 79 %) von **10f** in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 103 – 105 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.28.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.85 – 0.97 (m, 6H), 1.33 – 1.54 (m, 10H), 1.44 – 1.52 (m, 2H), 1.77 – 1.83 (m, 2H), 1.87 – 1.93 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.56 Hz, 2H), 4.08 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.43 Hz, 2H), 6.50 – 6.57 (m, 2H), 7.39 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.95 Hz, 2H), 7.55 – 7.60 (m, 1H), 7.65 – 7.71 (m, 2H), 8.00 – 8.06 (m, 2H).

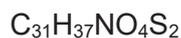
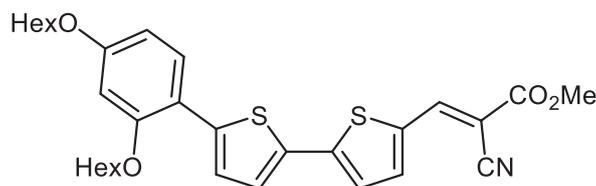
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 13.9 (CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>2</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 25.6 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 51.9 (CH<sub>3</sub>), 68.2 (CH<sub>2</sub>), 68.9 (CH<sub>2</sub>), 100.1 (CH), 105.8 (CH), 115.9 (C<sub>quart</sub>), 124.2 (CH), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 128.1 (C<sub>quart</sub>), 128.7 (CH), 130.1 (CH), 139.2 (C<sub>quart</sub>), 140.8 (C<sub>quart</sub>), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 156.3 (C<sub>quart</sub>), 159.9 (C<sub>quart</sub>), 166.7 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z (%):** 495 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 30), 494 ([M]<sup>+</sup>, 100), 410 ([M – C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>, 16), 409 ([M – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 6), 327 ([M – C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>]<sup>+</sup>, 12), 326 ([M – C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>]<sup>+</sup>, 58), 325 ([M – C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]<sup>+</sup>, 11).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2949 (w), 2926 (w), 2870 (w), 1712 (s), 1600 (m), 1573 (w), 1558 (w), 1537 (w), 1492 (w), 1467 (w), 1435 (m), 1303 (w), 1276 (s), 1255 (m), 1222 (w), 1182 (s), 1130 (m), 1107 (s), 1024 (m), 997 (w), 964 (w), 894 (w), 848 (w), 835 (m), 823 (w), 798 (m), 767 (s), 727.

**Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S [494.7]:** C 72.84, H 7.74, S 6.48; gef.: C 72.98, H 7.47, S 6.77.

### 6.4.7.7 Methyl-(*E*)-3-(5'-(2,4-bis(hexyloxy)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2-cyanoacrylat (10g)



[551.76]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 8:1) und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt. Es wurden 91 mg (0.16 mmol, 36 %) von **10g** in Form von roten Kristallen erhalten.

**Smp.:** 108 – 112 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 8:1) = 0.32.

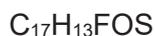
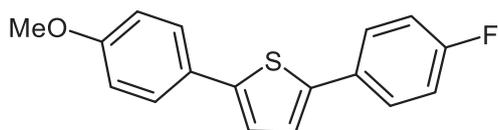
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.87 – 0.98 (m, 6H), 1.33 – 1.55 (m, 10H), 1.43 – 1.51 (m, 2H), 1.77 – 1.83 (m, 2H), 1.93 (dq, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 6.52 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.28 Hz, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.54 Hz, 2H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.45 Hz, 2H), 6.50 – 6.56 (m, 2H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.08 Hz, 1H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.79 Hz, 2H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.19 Hz, 1H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.08 Hz, 1H), 8.25 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 53.2 (CH<sub>3</sub>), 68.5 (CH<sub>2</sub>), 69.2 (CH<sub>2</sub>), 96.5 (C<sub>quart</sub>), 100.2 (CH), 106.3 (CH), 115.6 (C<sub>quart</sub>), 116.4 (C<sub>quart</sub>), 123.8 (CH), 125.0 (CH), 126.7 (CH), 128.9 (CH), 133.7 (C<sub>quart</sub>), 133.9 (C<sub>quart</sub>), 139.4 (CH), 143.0 (C<sub>quart</sub>), 146.5 (CH), 149.1 (C<sub>quart</sub>), 156.6 (C<sub>quart</sub>), 160.7 (C<sub>quart</sub>), 163.9 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z (%):** 552 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 32), 551 ([M]<sup>+</sup>, 100), 467 ([M – C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>, 32), 466 ([M – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>, 10), 384 ([M – C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]<sup>+</sup>, 17), 383 ([M – C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>]<sup>+</sup>, 71), 382 ([M – C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>]<sup>+</sup>, 18).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3649 (m), 3628 (m), 2924 (w), 2858 (w), 2210 (w), 1716 (w), 1604 (w), 1516 (m), 1554 (s), 1533 (w), 1506 (w), 1423 (m), 1373 (w), 1284 (w), 1251 (m), 1209 (m), 1178 (m), 1126 (w), 1055 (m), 1035 (w), 831 (w), 806 (m), 786 (s), 690 (w), 667 (w), 611 (s).

**Anal. ber. für C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> [551.8]:** C 72.84, H 7.74, S 6.48; gef.: 72.98, H 7.47, S 6.77.

6.4.7.8 2-(4-Fluorphenyl)-5-(4-methoxyphenyl)thiophen (**10h**)

[284.35]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 137 mg (0.482 mmol, 96 %) von **10h** in Form eines beigen Feststoffes erhalten, falls 1-Brom-4-fluorbenzol (**8g**) für die erste Suzuki-Kupplung verwendet wurde. Falls 4-Iodanisol (**8c**) für die erste Suzuki-Kupplung verwendet wurde, lag die Ausbeute von **10h** bei 94 % (siehe Tabelle 44). Bei **10h** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[264]</sup>

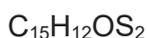
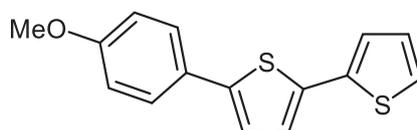
**Smp.:** 171 – 173 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.57.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.85 (s, 3H), 6.90 – 6.96 (m, 2H), 7.03 – 7.11 (m, 2H), 7.14 – 7.20 (m, 2H), 7.52 – 7.60 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 55.5 (CH<sub>3</sub>), 114.6 (CH), 116.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 21.9 Hz, CH), 123.1 (CH), 124.1 (d, <sup>5</sup>J<sub>CF</sub> = 0.9 Hz, CH), 127.1 (CH), 127.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8.2 Hz, CH), 130.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.4 Hz, C<sub>quart</sub>), 141.7 (C<sub>quart</sub>), 143.9 (C<sub>quart</sub>), 159.6 (C<sub>quart</sub>), 162.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 247.3 Hz, C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z (%)**: 285 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 19), 284 ([M]<sup>+</sup>, 100), 270 (14), 269 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 86), 240 (45), 239 (13).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3011 (w), 2957 (w), 2918 (w), 2839 (w), 1601 (w), 1491 (m), 1456 (m), 1439 (w), 1406 (w), 1292 (m), 1275 (w), 1242 (m), 1180 (m), 1159 (m), 1115 (m), 1099 (m), 1072 (m), 1032 (m), 1011 (m), 970 (w), 955 (w), 939 (w), 833 (s), 810 (m), 795 (s), 762 (w), 743 (w), 700 (w), 633 (m), 617 (m).

6.4.7.9 5-(4-Methoxyphenyl)-2,2'-bithiophen (**10i**)

[272.38]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. Es wurden 108 mg (0.397 mmol, 79 %) von **10i** in Form eines beigen Feststoffes erhalten. Bei **10i** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[265]</sup>

**Smp.:** 153 – 155 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.37.

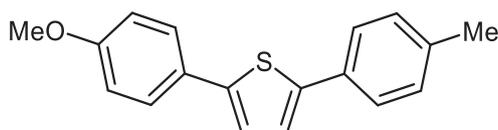
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.84 (s, 3H), 6.90 – 6.94 (m, 2H), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.55 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.09 Hz, 1H), 7.10 – 7.13 (m, 2H), 7.18 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.18 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.59 Hz, 1H), 7.21 (dd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.10 Hz, 1H), 7.51 – 7.55 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 55.5 (CH<sub>3</sub>), 114.5 (CH), 122.8 (CH), 123.5 (CH), 124.3 (CH), 124.7 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (C<sub>quart</sub>), 127.9 (CH) 135.8 (C<sub>quart</sub>), 137.7 (C<sub>quart</sub>), 143.3 (C<sub>quart</sub>), 159.4 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z (%):** 273 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 18), 272 ([M]<sup>+</sup>, 100), 259 (10), 258 (16), 257 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 98), 229 (41), 136 (10).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3098 (w), 3082 (w), 3067 (w), 2835 (w), 1601 (w), 1572 (w), 1522 (w), 1495 (w), 1460 (w), 1429 (w), 1417 (w), 1364 (w), 1312 (w), 1287 (w), 1265 (w), 1244 (m), 1223 (w), 1180 (m), 1113 (w), 1067 (w), 1049 (w), 1030 (m), 957 (w), 885 (w), 831 (m), 826 (s), 797 (s), 691 (m), 640 (w).

#### 6.4.7.10 2-(4-Methoxyphenyl)-5-(*p*-tolyl)thiophen (10j)



C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>OS

[280.39]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. Es wurden 123 mg (0.439 mmol, 87 %) von **10j** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten. Bei **10j** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[266]</sup>

**Smp.:** 171 – 175 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.43.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.37 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 6.90 – 6.96 (m, 2H), 7.15 – 7.24 (m, 4H), 7.45 – 7.62 (m, 4H).

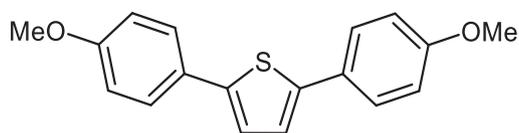
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 21.3 (CH<sub>3</sub>), 55.5 (CH<sub>3</sub>), 114.4 (CH), 123.0 (CH), 123.6 (CH), 125.6 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (C<sub>quart</sub>), 129.7 (CH), 131.8 (C<sub>quart</sub>), 137.3 (C<sub>quart</sub>), 142.9 (C<sub>quart</sub>), 143.2 (C<sub>quart</sub>), 159.3 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z (%):** 281 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 6), 280 ([M]<sup>+</sup>, 30), 265 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 27), 237 (10), 131 (10), 127 (18), 85 (11), 71 (16), 57 (13).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3075 (w), 2957 (w), 2911 (w), 2855 (w), 2839 (w), 2721 (w), 1607 (w), 1543 (w), 1495 (m), 1468 (w), 1456 (m), 1441 (w), 1414 (w), 1377 (w), 1290 (w), 1273 (w), 1248 (m),

1180 (m), 1125 (w), 1113 (w), 1070 (w), 1030 (m), 970 (w), 939 (w), 829 (s), 795 (s), 681 (w), 633 (w), 617 (m).

#### 6.4.7.11 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)thiophen (10k)



[296.38]

Das Rohprodukt wurde nach **AV6** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 104 mg (0.351 mmol, 70 %) von **10k** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten. Bei **10k** handelt es sich um eine literaturbekannte Verbindung, die jedoch über mehrere Stufen synthetisiert worden war.<sup>[267]</sup>

**Smp.:** 218 – 219 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.43.

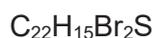
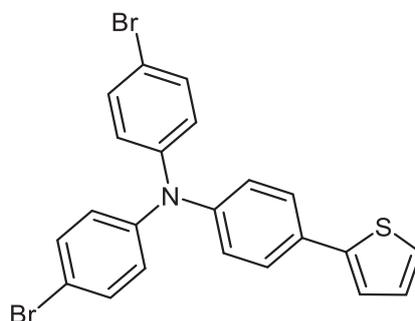
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 373 K): δ 3.81 (s, 6H), 6.99 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.64 Hz, 4H), 7.28 (s, 2H), 7.57 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.65 Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 373 K): δ 54.9 (CH<sub>3</sub>), 114.3 (CH), 122.9 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (C<sub>quart</sub>), 141.4 (C<sub>quart</sub>), 158.7 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) m/z (%):** 297 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 20), 296 ([M]<sup>+</sup>, 100), 282 (14), 281 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 73), 266 ([M – OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10), 238 (13), 210 (25), 148 (11).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3013 (w), 2957 (w), 2914 (w), 2839 (w), 1605 (w), 1493 (m), 1456 (w), 1439 (w), 1412 (w), 1296 (w), 1281 (w), 1248 (m), 1180 (m), 1153 (w), 1113 (w), 1028 (m), 968 (w), 831 (s), 793 (s), 637 (m), 617 (m).

### 6.4.8 Synthese von 4-Brom-*N*-(4-bromphenyl)-*N*-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)anilin (**4j**) als Startmaterial für die *S*<sup>2</sup>*LiBS*-Sequenz



[485.24]

In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 2.75 g (13.1 mmol, 1.00 Äq.) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**4h**) und 7.00 g (14.5 mmol, 1.11 Äq.) Tris(4-bromphenyl)amin in 50.0 mL Toluol gelöst. Dann wurden 21.8 mL (43.6 mmol, 3.00 Äq., 2.00 M in Wasser) Kaliumcarbonat zugegeben und die zweiphasige Reaktionsmischung unter starkem Rühren 5 min lang mit Stickstoff entgast. Dann wurden 173 mg (150  $\mu\text{mol}$ , 1 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) zugegeben und 18 h lang bei 80 °C gerührt. Dann wurden etwa 50 mL Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Dichlormethan 20:1) gereinigt. Es wurden 3.017 g (6.22 mmol, 48 %) von **4j** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 54 – 55 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan) = 0.39.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  7.00 – 7.07 (m, 4H), 7.07 – 7.17 (m, 3H), 7.38 – 7.43 (m, 2H), 7.43 – 7.50 (m, 4H), 7.58 – 7.65 (m, 2H).

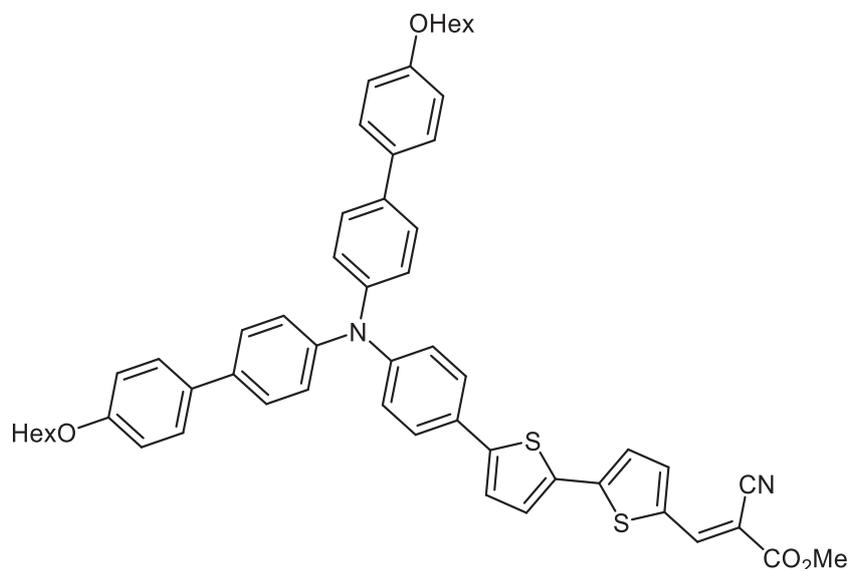
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  116.2 (C<sub>quart</sub>), 123.8 (CH), 125.52 (CH), 125.54 (CH), 126.7 (CH), 127.7 (CH), 129.1 (CH), 130.7 (C<sub>quart</sub>), 133.3 (CH), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 147.1 (C<sub>quart</sub>), 147.4 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI) *m/z*:** 487 ([<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 50), 485 ([<sup>79</sup>Br<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 100), 483 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 50), 405 ([<sup>81</sup>Br-M – Br]<sup>+</sup>, 8), 403 ([<sup>79</sup>Br-M – Br]<sup>+</sup>, 7), 325 ([M – 2Br]<sup>+</sup>, 20), 249 ([M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 19), 223 (13), 204 (18), 163 (36), 140 (16), 115 (27), 76 (25), 63 (14), 50 (11).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3065 (w), 3028 (w), 1605 (w), 1578 (w), 1533 (w), 1499 (m), 1481 (s), 1450 (w), 1431 (w), 196 (w), 1310 (s), 1269 (s), 1209 (w), 1192 (w), 1175 (w), 1103 (w), 1071 (m), 1051 (w), 1007 (m), 959 (w), 916 (w), 893 (w), 849 (w), 814 (s), 768 (w), 727 (w), 692 (s), 667 (w), 621 (w).

**Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NS [485.2]:** C 54.56, H 3.12, N 2.89, S 6.61; gef.: C 54.53, H 3.18, N 2.81, S 6.75.

#### 6.4.9 Synthese von Methyl-(*E*)-3-(5'-(4-(bis(4'-(hexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2-cyanoacrylat (**10l**) via *S*<sup>2</sup>LiBS-Sequenz



[899.13]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 269 mg (0.550 mmol, 1.00 Äq.) 4-Brom-*N*-(4-bromphenyl)-*N*-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)anilin (**4j**), 354 mg (1.16 mmol, 2.10 Äq.) 2-(4-(Hexyloxy)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**8f**), 501 mg (3.30 mmol, 6.00 Äq.) Cäsiumfluorid, 16.0 mg (28.0  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) und 23.0 mg (55.0  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) SPhos in 6.00 mL trockenem THF vorgelegt. Es wurde 16 h lang bei 70 °C gerührt. Daraufhin wurde durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur und dann auf -78 °C abgekühlt. Es wurde 690  $\mu\text{L}$  (1.10 mmol, 1.6 M in Hex, 2.00 Äq.) *n*-Butyllithium zugetropft und 2 h lang bei -78 °C gerührt. Dann wurden 120  $\mu\text{L}$  (1.10 mmol, 2.00 Äq.) Trimethylborat hinzugegeben und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 180 mg (0.660 mmol, 1.20 Äq.) Methyl-(*E*)-3-(5-bromthiophen-2-yl)-2-cyanoacrylat (**5a**) und erneut 100 mg (0.660 mmol, 1.20 Äq.) Cäsiumfluorid zugegeben, wonach 20 h lang bei 70 °C gerührt wurde. Das Rohprodukt wurde nach Einengen im Vakuum säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurde 255 mg (0.296 mmol, 54 %) von **10l** in Form eines rotschwarzen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 81 – 86 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.23.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.88 – 0.93 (m, 6H), 1.32 – 1.39 (m, 8H), 1.44 – 1.53 (m, 4H), 1.73 – 1.81 (m, 4H), 3.86 (s, 3H), 3.99 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.50 Hz, 4H), 6.94 – 6.98 (m, 4H),

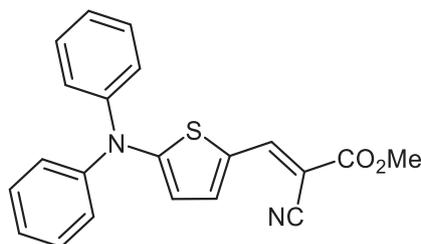
7.05 – 7.08 (m, 2H), 7.11 – 7.15 (m, 4H), 7.36 (d,  $^3J_{HH} = 3.93$  Hz, 1H), 7.42 (d,  $^3J_{HH} = 4.07$  Hz, 1H), 7.49 (d,  $^3J_{HH} = 3.88$  Hz, 1H), 7.51 – 7.56 (m, 8H), 7.56 – 7.59 (m, 2H), 7.88 (d,  $^3J_{HH} = 4.13$  Hz, 1H), 8.38 (s, 1H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 23.3 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 30.1 ( $\text{CH}_2$ ), 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 53.4 ( $\text{CH}_3$ ), 68.8 ( $\text{CH}_2$ ), 98.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.8 ( $\text{CH}$ ), 116.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.9 ( $\text{CH}$ ), 124.9 ( $\text{CH}$ ), 125.3 ( $\text{CH}$ ), 126.0 ( $\text{CH}$ ), 127.6 ( $\text{CH}$ ), 128.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}$ ), 128.4 ( $\text{CH}$ ), 129.0 ( $\text{CH}$ ), 133.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 134.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 141.7 ( $\text{CH}$ ), 146.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 147.1 ( $\text{CH}$ ), 147.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 148.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 148.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 159.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 163.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

**MS(MALDI)  $m/z$ :** 871.384 ( $[\text{M}]^+$ ).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3030 (w), 2951 (w), 2926 (w), 2855 (w), 1721 (m), 1582 (s), 1541 (w), 1493 (s), 1474 (w), 1445 (m), 1427 (s), 1323 (m), 1277 (s), 1244 (s), 1223 (s), 1206 (s), 1175 (s), 1113 (w), 1092 (w), 1053 (m), 1036 (w), 1015 (w), 999 (w), 964 (w), 935 (w), 820 (s), 795 (s), 758 (m), 740 (m), 725 (m).

### 6.4.10 Synthese von Methyl-(*E*)-2-Cyano-3-(5-(diphenylamino)thiophen-2-yl)acrylat (**5j**) via *BuLiForkK*-Sequenz



[360.43]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 235 mg (1.12 mmol, 1.00 Äq.) 2-Iodthiophen (**4f**), 198 mg (1.17 mmol, 1.05 Äq.) Diphenylamin, 112 mg (1.17 mmol, 1.05 Äq.) Natrium-*tert*-Butoxid, 32.0 mg (56.0  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und 32.0 mg (112  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Tri-*tert*-butyl-phosphoniumtetrafluoroborat in 1.00 mL trockenem Toluol vorgelegt. Es wurde 20 h lang bei 110 °C gerührt. Daraufhin wurde durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, 9.00 mL trockenes THF zugegeben und dann auf -78 °C abgekühlt. Es wurden 2.10 mL (3.36 mmol, 1.6 M in Hex, 3.00 Äq.) *n*-Butyllithium zugetropft und 2 h lang bei -78 °C stark gerührt, wonach 260  $\mu\text{L}$  (3.36 mmol, 3.00 Äq.) trockenes DMF zugegeben und das Rühren 90 min lang bei -78 °C fortgesetzt wurde. Dann wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde 640  $\mu\text{L}$  (11.2 mmol, 10.0 Äq.) Essigsäure zugegeben und 15 min lang bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann wurde 290  $\mu\text{L}$  (3.36 mmol, 3.00 Äq.) Cyanessigsäuremethylester (**6a**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 19 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt, was zu 270 mg (0.750 mmol, 66 %) von **5j** in Form eines roten Öls führte. Eine abschließende Reinigung von **5j** war bislang nicht erfolgreich.

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.24.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.77 (s, 3H), 6.31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.51$  Hz, 1H), 7.15 – 7.26 (m, 6H), 7.27 – 7.36 (m, 4H), 7.42 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.41$  Hz, 1H), 8.01 (s, 1H).

$\text{MS(EI)} m/z$ : 361 ( $[\text{C}^{13}\text{C-M}]^+$ , 24), 360 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 301 ( $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$ , 11), 77 ( $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$ , 19).

## 6.5 Ein-Topf-Synthese von funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen

### 6.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV7 für die Difunktionalisierung von **1a**, **1c** und **2a** via *LiForK*-Sequenz

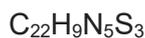
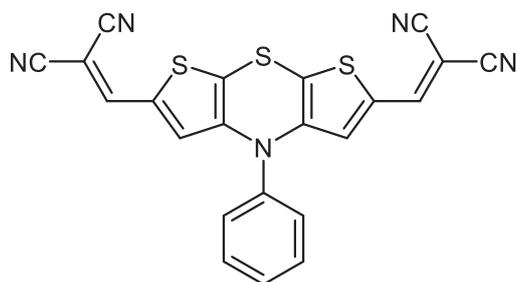
In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazin **1a** oder **1c** oder 3,7-Dibrom-10-phenyl-10*H*-phenothiazin (**2**) (1.00 Äq.) und Tetramethylethylen-diamin (2.50 Äq.) in trockenem THF (10.0 mL/mmol) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann wurde *n*-Butyllithium (2.50 Äq., 1.6 M in Hexan) zugetropft und es wurde 2 h lang bei -78 °C gerührt. Dann wurde trockenes DMF (3.00 Äq.) zugegeben und es wurde 1 h lang bei -78 °C und dann 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Essigsäure (5.00 Äq.) zugegeben. Nachdem 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde Malononitril (**6b**) (3.00 Äq.) zugegeben und 20 – 40 min lang bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Für experimentelle Details siehe Tabelle 45.

**Tabelle 45.** Experimentelle Details **AV7**.

Thiazin [mg] (mmol)	DMF [μl] (mmol)	<b>6b</b> [mg] (mmol)	$t_{\text{Knoevenagel}}$ [min]	Ausbeute [mg] (%)
<b>1a</b> 311 (1.08)	249 (3.24)	214 (3.24)	40	<b>11a</b> 191 (40)
<b>1c</b> 146 (0.510)	118 (1.53)	101 (1.53)	20	<b>11b</b> 185 (83)
<b>2<sup>a</sup></b> 433 (1.00)	230 (3.00)	198 (3.00)	30	<b>12</b> 315 (74)

a) Bei der Lithiierung wurde 30 min lang gerührt.

**6.5.1.1 2,2'-((4-Phenyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(methanylyliden)) dimalononitril (11a)**



[439.53]

Das Rohprodukt wurde nach **AV7** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1 → Ethylacetat) und durch Suspension in Ethanol gereinigt. Es wurden 191 mg (0.43 mmol, 40 %) von **11a** in Form eines dunkelblauen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 330 – 335 °C (Zersetzung). **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.30.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 373 K): δ 6.78 (s, 2H), 7.47 – 7.50 (m, 2H), 7.52 – 7.56 (m, 1H), 7.62 – 7.66 (m, 2H), 8.23 (s, 2H).

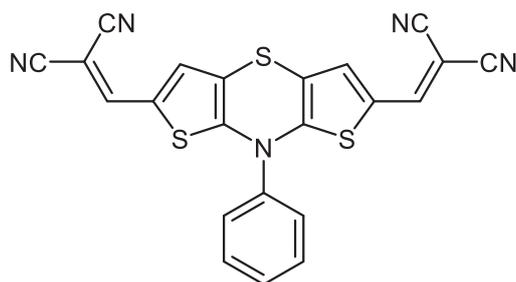
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 373 K): δ 73.7 (C<sub>quart</sub>), 113.1 (C<sub>quart</sub>), 113.8 (C<sub>quart</sub>), 118.3 (C<sub>quart</sub>), 125.8 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 130.7 (CH), 132.4 (C<sub>quart</sub>), 140.8 (C<sub>quart</sub>), 142.8 (C<sub>quart</sub>), 149.7 (CH).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 439.073 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3088 (w), 2988 (w), 2901 (w), 1560 (s), 1549 (s), 1489 (m), 1420 (s), 1369 (s), 1342 (s), 1267 (s), 1209 (s), 1184 (m), 1155 (m), 1111 (m), 1084 (s), 1024 (m), 991 (m), 930 (m), 916 (s), 839 (s), 795 (s), 694 (s), 667 (m).

**Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S<sub>3</sub> [439.5]:** C 60.12, H 2.06, N 15.93, S 21.88; gef.: C 60.00, H 1.96, N 15.68, S 21.64.

### 6.5.1.2 2,2'-((8-Phenyl-8H-dithieno[3,2-b:2',3'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(methanylyliden)) dimalononitril (**11b**)



[439.53]

Das Rohprodukt wurde nach **AV7** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1 → Ethylacetat) und durch Suspension in Ethanol gereinigt. Es wurden 185 mg (0.42 mmol, 83 %) von **11b** in Form eines dunkelblauen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 316 – 320 °C (Zersetzung). **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.23.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 373 K): δ 7.51 (s, 2H), 7.69 – 7.75 (m, 3H), 7.77 – 7.81 (m, 2H), 8.10 (s, 2H).

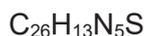
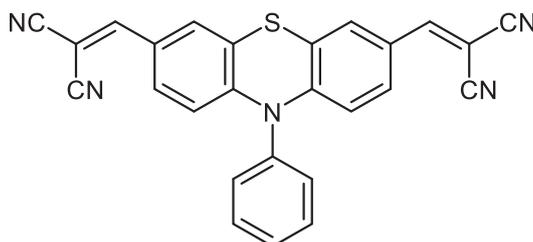
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 69.2 (C<sub>quart</sub>), 110.8 (C<sub>quart</sub>), 114.5 (C<sub>quart</sub>), 115.2 (C<sub>quart</sub>), 124.8 (C<sub>quart</sub>), 127.7 (CH), 131.6 (CH), 131.7 (CH), 132.0 (CH), 139.8 (C<sub>quart</sub>), 150.1 (CH), 152.2 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 438.980 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2212 (w), 1561 (s), 1555 (s), 1501 (w), 1489 (w), 1423 (w), 1368 (s), 1325 (s), 1314 (s), 1287 (s), 1273 (s), 1254 (s), 1209 (s), 1169 (s), 1148 (s), 1121 (s), 1074 (m), 1057 (m), 1026 (m), 930 (m), 887 (m), 866 (m), 851 (m), 810 (m), 797 (m), 748 (m), 691 (s), 648 (m), 604 (s).

**Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S<sub>3</sub> [439.5]:** C 60.12, H 2.06, N 15.93, S 21.88; gef.: C 59.89, H 1.92, N 15.73, S 22.08.

### 6.5.1.3 2,2'-((10-Phenyl-10H-phenothiazin-3,7-diyl)bis(methanylyliden))dimalononitril (12)



[427.49]

Das Rohprodukt wurde nach **AV7** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1 → Ethylacetat) gereinigt. Es wurden 315 mg (0.74 mmol, 74 %) von **11b** in Form eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 322 – 326 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.35.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 6.16 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.83 Hz, 2H), 7.48 – 7.56 (m, 4H), 7.61 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.15 Hz, 2H), 7.62 – 7.70 (m, 1H), 7.72 – 7.78 (m, 2H), 8.21 (s, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 77.8 (C<sub>quart</sub>), 99.4 (C<sub>quart</sub>), 113.5 (C<sub>quart</sub>), 114.4 (C<sub>quart</sub>), 116.4 (CH), 118.6 (C<sub>quart</sub>), 126.8 (C<sub>quart</sub>), 128.2 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 131.2 (CH), 131.6 (CH), 146.1 (C<sub>quart</sub>), 158.4 (CH).

**MS(EI) *m/z*:** 428 ([<sup>13</sup>C-M]<sup>+</sup>, 32), 427 ([M]<sup>+</sup>, 100), 401 ([M – CN]<sup>+</sup>, 13), 400 ([M – HCN]<sup>+</sup>, 35), 350 ([M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 22), 349 (16), 77 (25), 51 (17).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2218 (w), 1557 (m), 1518 (w), 1508 (w), 1474 (s), 1443 (w), 1383 (m), 1325 (m), 1298 (m), 1273 (m), 1248 (m), 1223 (s), 1200 (m), 1179 (s), 1148 (m), 1113 (m), 1065 (m), 1038 (m), 1020 (m), 970 (w), 939 (m), 916 (m), 883 (m), 804 (s), 773 (s), 716 (s), 692 (s), 646 (m), 611 (s).

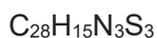
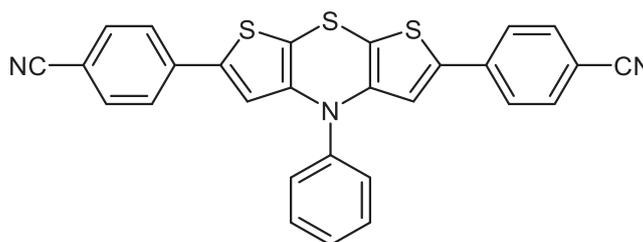
**Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>S [427.5]:** C 73.05, H 3.07, N 16.38, S 7.50; gef.: C 72.83, H 3.08, N 16.26, S 7.26.

### 6.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV8 für die Diarylierung von **1a** und **1c** via *LiZiNK*-Sequenz

In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazin **1a** oder **1c** (1.00 Äq.) und Tetramethylethyldiamin (2.50 Äq.) in trockenem THF (10.0 mL/mmol) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann wurde *n*-Butyllithium (2.50 Äq., 1.6 M in Hexan) zugegeben. Es wurde 2 h lang bei -78 °C gerührt. Währenddessen wurde Zinkdibromid (2.40 Äq.) 1.5 h lang bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das getrocknete Zinkdibromid in trockenem THF (1.00 mL/mmol) gelöst. Die resultierende Zinkdibromidlösung wurde bei -78 °C zu der Reaktionsmischung hinzugegeben. Dann wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und 30 min lang gerührt. Anschließend wurden Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (5 mol%) und 4-Iodanisol (**8c**) oder 4-Brombenzonitril (**8e**) (2.50 Äq.) zugegeben und 2 h lang bei 70 °C gerührt. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Experimentelle Details sind in Tabelle 46 aufgeführt.

**Tabelle 46.** Experimentelle Details AV8.

Dithieno[1,4]thiazin <b>1</b> [mg] (mmol)	Arylhalogenid <b>8</b> [mg] (mmol)	$t_{Negishi}$ [h]	Ausbeute <b>13</b> [mg] (%)
<b>1a</b> 287 (1.00)	<b>8e</b> 455 (2.50)	2	<b>13a</b> 99.0 (20)
<b>1c</b> 206 (0.720)	<b>8e</b> 328 (1.80)	1	<b>13b</b> 249 (71)
<b>1a</b> 98.0 (0.340)	<b>8c</b> 199 (0.850)	1	<b>13c</b> 87.0 (51)
<b>1c</b> 277 (0.960)	<b>8c</b> 562 (2.40)	1	<b>13d</b> 314 (65)

**6.5.2.1 4,4'-(4-Phenyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)dibenzonitril (13a)**

[489.63]

Das Rohprodukt wurde nach **AV8** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1 mit 1 % Triethylamin) und durch Suspension in Aceton gereinigt. Es wurden 99 mg (0.20 mmol, 20 %) von **13a** in Form eines orangen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 253 – 256 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1) = 0.38.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 6.83 (s, 2H), 7.39 – 7.46 (m, 1H), 7.46 – 7.51 (m, 2H), 7.52 – 7.60 (m, 2H), 7.61 – 7.68 (m, 4H), 7.74 – 7.82 (m, 4H).

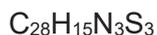
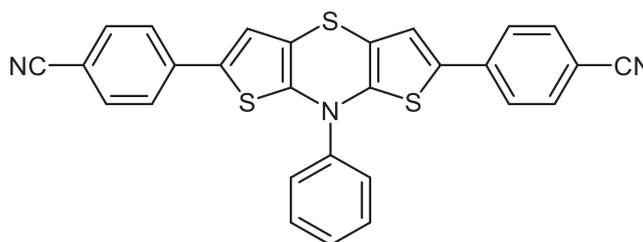
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 107.9 (C<sub>quart</sub>), 109.8 (C<sub>quart</sub>), 118.1 (CH), 118.5 (C<sub>quart</sub>), 125.0 (CH), 126.6 (CH), 127.2 (CH), 130.4 (CH), 132.9 (CH), 136.7 (C<sub>quart</sub>), 139.2 (C<sub>quart</sub>), 142.8 (C<sub>quart</sub>), 143.7 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 489.124 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2220 (w), 1601 (s), 1497 (s), 1425 (m), 1408 (m), 1371 (m), 1273 (m), 1180 (m), 943 (w), 826 (s), 806 (w), 758 (w), 739 (s), 681 (m).

**Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> [489.6]:** C 68.69, H 3.09, N 8.58, S 19.64; gef.: C 68.43, H 3.06, N 8.47, S 19.39.

## 6.5.2.2 4,4'-(8-Phenyl-8H-dithieno[3,2-b:2',3'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)dibenzonitril (13b)



[489.63]

Das Rohprodukt wurde nach **AV8** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1 mit 1 % Triethylamin → *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1 mit 1 % Triethylamin) und durch Suspension in Aceton gereinigt. Es wurden 249 mg (0.509 mmol, 71 %) von **13b** in Form eines violetten Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 274 – 276 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.36.

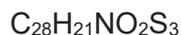
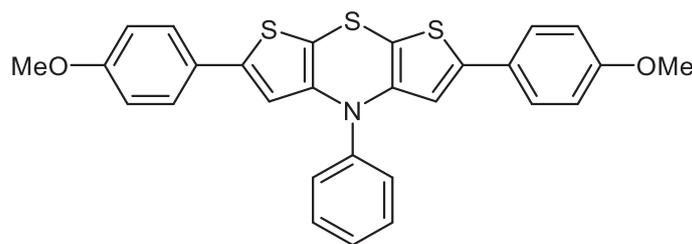
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 393 K): δ 6.23 (s, 2H), 7.54 – 7.57 (m, 1H), 7.57 – 7.60 (m, 4H), 7.62 – 7.66 (m, 2H), 7.66 – 7.70 (m, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 393 K): δ 108.3 (C<sub>quart</sub>), 108.6 (C<sub>quart</sub>), 117.8 (C<sub>quart</sub>), 122.9 (CH), 124.0 (CH), 126.7 (CH), 128.9 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (C<sub>quart</sub>), 132.1 (CH), 136.7 (C<sub>quart</sub>), 142.2 (C<sub>quart</sub>), 142.7 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 489.115 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3678 (w), 3057 (w), 2990 (w), 2886 (w), 2218 (w), 1559 (m), 1493 (m), 1435 (s), 1408 (s), 1362 (w), 1296 (w), 1283 (w), 1271 (w), 1227 (w), 1177 (m), 1165 (m), 1111 (w), 1045 (w), 1016 (w), 984 (w), 964 (w), 945 (w), 918 (w), 880 (w), 835 (w), 818 (s), 802 (m), 772 (w), 743 (w), 719 (w), 691 (m), 651 (w).

**Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> [489.6]:** C 68.69, H 3.09, N 8.58, S 19.64; gef.: C 68.67, H 3.00, N 8.40, S 19.93.

**6.5.2.3 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (13c)**

[499.66]

Das Rohprodukt wurde nach **AV8** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1 mit 1 % Triethylamin) und durch Suspension in Aceton gereinigt. Es wurden 87 mg (0.17 mmol, 51 %) von **13c** in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 237 – 239 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.61.

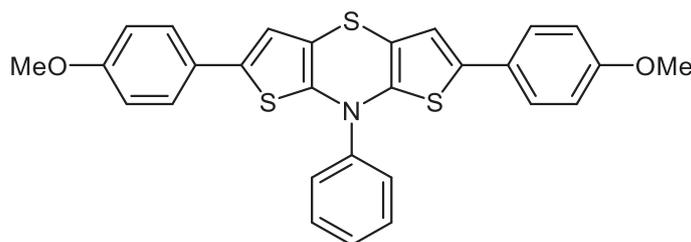
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 393 K):  $\delta$  3.77 (s, 6H), 6.48 (s, 2H), 6.89 – 6.95 (m, 4H), 7.33 – 7.38 (m, 4H), 7.38 – 7.43 (m, 1H), 7.45 – 7.50 (m, 2H), 7.52 – 7.58 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 393 K):  $\delta$  54.9 (CH<sub>3</sub>), 103.7 (C<sub>quart</sub>), 114.3 (CH), 115.0 (CH), 125.3 (C<sub>quart</sub>), 125.8 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 129.7 (CH), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 143.6 (C<sub>quart</sub>), 143.2 (C<sub>quart</sub>), 159.0 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 499.090 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2995 (w), 2907 (w), 2835 (w), 1603 (w), 1504 (m), 1489 (s), 1454 (m), 1441 (m), 1369 (m), 1292 (m), 1250 (s), 1233 (m), 1206 (w), 1177 (m), 1169 (m), 1157 (m), 1128 (w), 1113 (m), 1028 (s), 1001 (m), 980 (w), 908 (w), 826 (s), 806 (s), 783 (m), 729 (s), 696 (s), 675 (w), 667 (w).

**Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [499.7]:** C 67.31, H 4.24, N 2.80, S 19.25; gef.: C 67.21, H 4.20, N 2.80, S 19.13.

6.5.2.4 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-8-phenyl-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (13d)

[499.66]

Das Rohprodukt wurde nach **AV8** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1 mit 1 % Triethylamin → *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1 mit 1 % Triethylamin) und durch Suspension in Aceton gereinigt. Es wurden 314 mg (0.628 mmol, 65 %) von **13d** in Form eines orangen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 250 – 253 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.37.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 373 K): δ 3.77 (s, 6H), 6.90 (s, 2H), 6.90 – 6.93 (m, 4H), 7.37 – 7.40 (m, 4H), 7.44 – 7.47 (m, 1H), 7.56 – 7.59 (m, 2H), 7.60 – 7.63 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 373 K): δ 54.9 (CH<sub>3</sub>), 99.0 (C<sub>quart</sub>), 114.2 (CH), 118.9 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 127.6 (C<sub>quart</sub>), 129.8 (CH), 133.9 (C<sub>quart</sub>), 139.6 (C<sub>quart</sub>), 143.7 (C<sub>quart</sub>), 158.6 (C<sub>quart</sub>).

**MS(ESI-HRMS)** *m/z* ber. für C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 499.0734, gef.: 499.0735 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3026 (w), 3005 (w), 2930 (w), 2905 (w), 2833 (w), 1603 (w), 1558 (w), 1501 (s), 1489 (s), 1472 (m), 1449 (s), 1337 (w), 1283 (m), 1244 (s), 1223 (m), 1179 (m), 1159 (m), 1125 (w), 1111 (m), 1072 (w), 1026 (s), 962 (w), 858 (w), 818 (s), 802 (m), 789 (m), 741 (w), 694 (w), 664 (s).

**Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [499.7]:** C 67.31, H 4.24, N 2.80, S 19.25; gef.: C 67.30, H 4.34, N 2.75, S 19.55.

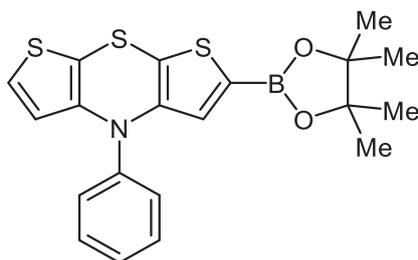
### 6.5.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV9 für die Borylierung von 1a und 1c

In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre *N*-Phenyl-Dithieno[1,4]thiazin **1a** oder **1c** (1.00 Äq.) und Tetramethylethyldiamin (1.00 Äq.) in 10.0 mL/mmol trockenem THF gelöst und anschließend auf -78 °C abgekühlt. Dann wurde *n*-Butyllithium (1.00 Äq., 1.6 M in Hexan) langsam zugetropft. Es wurde 2 h lang bei -78 °C gerührt. Dann wurden Trimethylborat (1.50 Äq.) zugegeben und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Sodann wurde Pinakol (2.00 Äq.) zugegeben und 17 – 27 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Essigsäure (1.00 Äq.) zugegeben und 5 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurden etwa 25 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Flash-Technik) gereinigt. Experimentelle Details sind in Tabelle 47 aufgeführt.

**Tabelle 47.** Experimentelle Details **AV9**.

Dithieno[1,4]thiazin <b>1</b> [mg] (mmol)	$t_{\text{Veresterung}}$ [h]	Ausbeute <b>14</b> [mg] (%)
<b>1a</b>		<b>14a</b>
793 (2.76)	27	993 (87)
<b>1c</b>		<b>14b</b>
282 (0.980)	17	281 (68)

### 6.5.3.1 4-Phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'*e*][1,4]thiazin (14a)



[413.38]

Das Rohprodukt wurde nach **AV9** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Flash-Technik, *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 993 mg (2.40 mmol, 87 %) von **14a** in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 59 – 61 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.29.

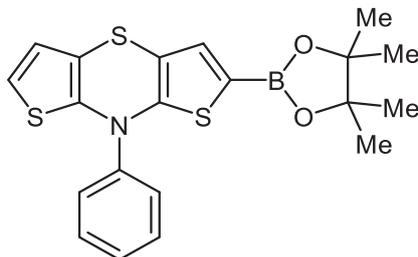
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 1.24 (s, 12 H), 6.11 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.51 Hz, 1H), 6.44 (s, 1H), 7.23 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.51 Hz, 1H), 7.41 – 7.52 (m, 3H), 7.56 – 7.65 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 24.9 (CH<sub>3</sub>), 85.1 (C<sub>quart</sub>), 102.5 (C<sub>quart</sub>), 112.4 (C<sub>quart</sub>), 120.5 (CH), 125.0 (CH), 128.5 (C<sub>quart</sub>), 128.52 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 131.4 (CH), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 144.5 (C<sub>quart</sub>), 146.1 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 413.130 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2976 (w), 1595 (w), 1557 (w), 1431 (s), 1414 (m), 1377 (m), 1371 (m), 1327 (m), 1304 (m), 1269 (m), 1242 (w), 1213 (w), 1190 (w), 1167 (w), 1140 (s), 1109 (w), 1098 (w), 1047 (w), 1016 (m), 999 (m), 957 (w), 847 (s), 795 (m), 772 (w), 725 (w), 698 (s), 682 (m), 660 (s), 635 (w), 610 (w).

**Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>BNO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [413.4]:** C 58.11, H 4.88, N 3.39, S 23.27; gef.: C 58.27, H 4.86, N 3.24, S 23.56.

**6.5.3.2 8-Phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-8H-dithieno[3,2-b:2',3'e]  
[1,4]thiazin (14b)**

[413.38]

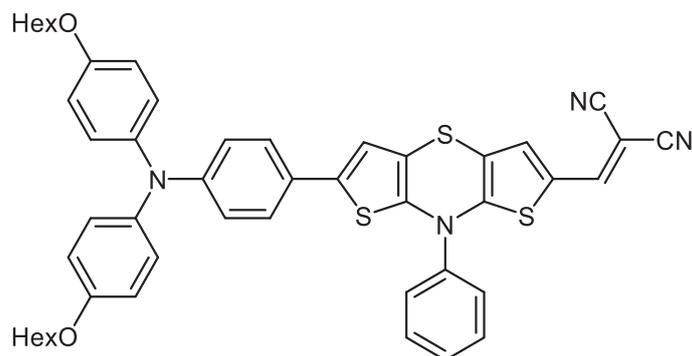
Das Rohprodukt wurde nach **AV9** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Flash-Technik, *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 281 mg (0.680 mmol, 69 %) von **14b** in Form eines gelben Öls erhalten, bei dem bisher keine Elementaranalysenreinheit erreicht wurde.

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) = 0.29.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  1.25 (s, 12 H), 6.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.58$  Hz, 1H), 6.87 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.60$  Hz, 1H), 6.92 (s, 1H), 7.48 – 7.56 (m, 1H), 7.57 – 7.64 (m, 4H).

**MS(MALDI-TOF)**  $m/z$ : 413.246 ( $[\text{M}]^+$ ).

### 6.5.4 Synthese von 2-((6-(4-(Bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-8-phenyl-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin-2-yl)methylen)malonitril (**15**) via *SLiForK*-Sequenz



[807.10]

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 413 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) 8-Phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**14b**), 551 mg (1.05 mmol, 1.05 Äq.) 4-Brom-*N,N*-bis(4-(hexyloxy)phenyl)anilin (**8m**), 456 mg (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Cäsiumfluorid, 29.0 mg (50.0  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und 29.0 mg (100  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat in 10.0 mL trockenem THF vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h lang bei 70 °C gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur und dann auf -78 °C abgekühlt. Zu dem abgekühlten, viskosen Reaktionsgemisch wurde 1.25 mL (2.00 mmol, 2.00 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium getropft. Danach wurde 2 h lang bei -78 °C stark gerührt, wonach 150  $\mu\text{L}$  (2.00 mmol, 2.00 Äq.) trockenes DMF zugegeben und das Rühren 1 h lang bei -78 °C fortgesetzt wurde. Dann wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Sodann wurde 290  $\mu\text{L}$  (5.00 mmol, 5.00 Äq.) Essigsäure zugegeben und 15 min lang bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann wurde 132 mg (2.00 mmol, 2.00 Äq.) Malononitril (**6b**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde nach Einengen am Rotationsverdampfer säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 5:1) und durch Suspension in Ethanol gereinigt. Es wurde 469 mg (0.586 mmol, 59 %) von **15** in Form eines dunkelblauen Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 156 – 157 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.28.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.85 – 0.95 (m, 6H), 1.27 – 1.41 (m, 8H), 1.41 – 1.55 (m, 4H), 1.68 – 1.82 (m, 4H), 3.97 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.45 Hz, 4H), 6.72 – 6.79 (m, 2H), 6.82 (s, 1H), 6.86 – 6.93 (m, 4H), 6.99 – 7.07 (m, 4H), 7.21 – 7.28 (m, 2H), 7.38 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.60 Hz, 1H), 7.67 – 7.79 (m, 5H), 7.81 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.61 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  14.3 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>), 67.7 (C<sub>quart</sub>), 68.9 (CH<sub>2</sub>), 108.2 (C<sub>quart</sub>), 111.4 (C<sub>quart</sub>), 115.8 (C<sub>quart</sub>), 116.38 (CH), 116.42 (CH),

119.7 (CH), 1204.4 (CH), 123.9 (C<sub>quart</sub>), 125.2 (C<sub>quart</sub>), 126.3 (CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 131.9 (CH), 132.2 (CH), 137.3 (C<sub>quart</sub>), 137.5 (C<sub>quart</sub>), 138.2 (C<sub>quart</sub>), 141.0 (C<sub>quart</sub>), 142.2 (C<sub>quart</sub>), 148.9 (CH), 149.8 (C<sub>quart</sub>), 157.0 (C<sub>quart</sub>), 157.1 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 807.287 ([M]<sup>+</sup>).

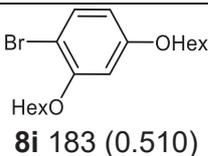
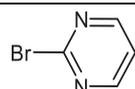
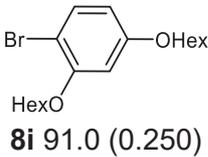
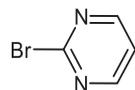
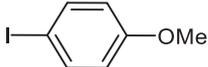
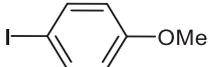
**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2955 (w), 2901 (w), 2868 (w), 1599 (w), 1566 (m), 1545 (w), 1497 (s), 1460 (w), 1387 (s), 1362 (m), 1339 (m), 1314 (m), 1285 (m), 1269 (s), 1238 (s), 1196 (m), 1175 (m), 1167 (m), 1144 (m), 1107 (w), 1028 (m), 1013 (m), 986 (w), 920 (w), 878 (w), 851 (w), 802 (m), 760 (m), 692 (m), 669 (w), 602 (m).

**Anal. ber. für C<sub>48</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [807.1]:** C 71.43, H 5.74, N 6.94, S 11.92; gef.: C 71.38, H 5.70, N 6.79, S 11.79.

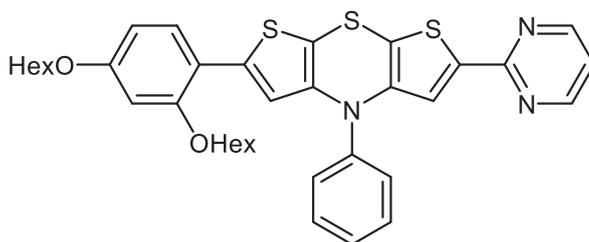
### 6.5.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV10 für die Synthese von unsymmetrisch substituierten Diaryl-Dithieno[1,4]thiazinen **16** via *SLiBS*

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre das monoborylierte Dithieno[1,4]thiazin **14a** oder **14b** (1.00 Äq.), ein Arylhalogenid **8** (1.05 Äq.), Cäsiumfluorid (3.00 Äq.), Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (5 mol%) und Tri-*tert*-butyl-phosphonium-tetrafluoroborat (10 mol%) in trockenem THF (10 mL/mmol) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C gerührt, bis der vollständige Umsatz der Startmaterialien dünnschichtchromatographisch beobachtet wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur und dann auf -78 °C abgekühlt. Zu dem abgekühlten, viskosen Reaktionsgemisch wurde *n*-Butyllithium (2.00 Äq., 1.6 M in Hexan) getropft. Danach wurde 2 h lang bei -78 °C stark gerührt, wonach bei -78 °C Trimethylborat (2.00 Äq.) zugegeben wurde. Daraufhin wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden ein weiteres Arylhalogenid **8** (1.20 Äq.) und erneut Cäsiumfluorid (3.00 Äq.) zugegeben, wonach über Nacht bei 70 °C gerührt wurde. Das Rohprodukt wurde nach Einengen am Rotationsverdampfer säulenchromatographisch an Kieselgel und gegebenenfalls durch zusätzliche Suspension gereinigt. Experimentelle Details sind in Tabelle 48 aufgeführt.

**Tabelle 48.** Experimentelle Details **AV10**.

<b>1</b> [mg] (mmol)	1. Ar-X <b>8</b> [mg] (mmol)	2. Ar-X <b>8</b> [mg] (mmol)	$t_{\text{Suzuki 1}}$ [h]	$t_{\text{Suzuki 2}}$ [h]	Ausbeute <b>10</b> [mg] (%)
<b>1a</b> 202 (0.490)	 <b>8i</b> 183 (0.510)	 <b>8n</b> 94.0 (0.590)	3	17	<b>16a</b> 32.0 (10)
<b>1c</b> 97.0 (0.230)	 <b>8i</b> 91.0 (0.250)	 <b>8n</b> 45.0 (0.280)	1.5	14	<b>16b</b> 16.0 (11)
<b>1a</b> 268 (0.650)	 <b>8c</b> 159 (0.680)	 <b>8e</b> 142 (0.780)	2	18	<b>16c</b> 70.0 (22)
<b>1c</b> 191 (0.460)	 <b>8c</b> 114 (0.490)	 <b>8e</b> 100 (0.550)	2	18	<b>16d</b> 87.0 (38)

### 6.5.5.1 2-(2,4-Bis(hexyloxy)phenyl)-4-phenyl-6-(pyrimidin-2-yl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (16a)



641.91

Das Rohprodukt wurde nach **AV10** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 mit 1 % Triethylamin) gereinigt. Es wurden 32 mg (0.050 mmol, 10 %) von **14a** in Form eines rot-violetten Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 128 – 131 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.40.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 0.87 – 0.97 (m, 6H), 1.25 – 1.40 (m, 12H), 1.40 – 1.54 (m, 4H), 3.93 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.47 Hz, 2H), 3.98 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.69 Hz, 2H), 6.42 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.64 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.38 Hz, 1H), 6.51 (s, 1H), 6.52 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 7.07 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.86 Hz, 1H), 7.25 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.65 Hz, 1H), 7.37 – 7.45 (m, 1H), 7.45 – 7.51 (m, 2H), 7.52 – 7.60 (m, 2H), 8.54 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.84 Hz, 2H).

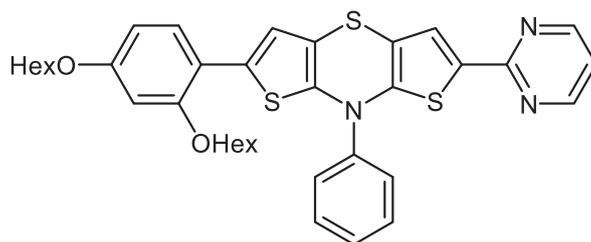
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 14.5 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 23.66 (CH<sub>2</sub>), 23.86 (CH<sub>2</sub>), 26.84 (CH<sub>2</sub>), 26.87 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 68.8 (CH<sub>2</sub>), 69.7 (CH<sub>2</sub>), 100.7 (CH), 106.8 (CH), 116.2 (C<sub>quart</sub>), 116.91 (CH), 116.93 (C<sub>quart</sub>), 119.5 (CH), 120.9 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 131.4 (CH), 138.9 (C<sub>quart</sub>), 141.0 (C<sub>quart</sub>), 142.3 (C<sub>quart</sub>), 143.5 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>), 157.2 (C<sub>quart</sub>), 158.1 (CH), 161.1 (C<sub>quart</sub>), 161.5 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 641.210 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2934 (w), 2853 (w), 1605 (w), 1595 (w), 1564 (m), 1551 (m), 1504 (m), 1493 (m), 1452 (m), 1429 (s), 1393 (m), 1373 (s), 1302 (m), 1277 (m), 1261 (m), 1207 (w), 1180 (m), 1142 (m), 1126 (m), 1057 (m), 1038 (m), 1003 (m), 972 (w), 949 (w), 827 (m), 783 (s), 750 (m), 729 (m), 694 (m), 765 (w), 658 (w), 633 (m).

**Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [641.9]:** C 67.36, H 6.12, N 6.55, S 14.98; gef.: C 67.10, H 6.06, N 6.27, S 15.18.

### 6.5.5.2 2-(2,4-Bis(hexyloxy)phenyl)-8-phenyl-6-(pyrimidin-2-yl)-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*] [1,4]thiazin (16b)



641.91

Das Rohprodukt wurde nach **AV10** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 mit 1 % Triethylamin) und durch Suspension in Ethanol gereinigt. Es wurden 16 mg (0.025 mmol, 11 %) von **14b** in Form eines violetten Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 167 – 169 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.20.

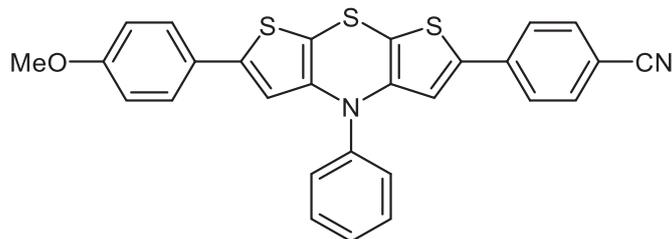
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 0.84 – 0.96 (m, 6H), 1.20 – 1.38 (m, 8H), 1.38 – 1.52 (m, 4H), 1.65 – 1.81 (m, 4H), 4.00 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.68 Hz, 2H), 4.04 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.33 Hz, 2H), 6.51 – 6.58 (m, 2H), 6.93 (s, 1H), 7.14 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.87 Hz, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.48 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.54 Hz, 1H), 7.54 – 7.61 (m, 1H), 7.62 – 7.73 (m, 4H), 8.59 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.85 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 14.6 (CH<sub>3</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 23.65 (CH<sub>2</sub>), 23.69 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>), 32.67 (CH<sub>2</sub>), 32.74 (CH<sub>2</sub>), 68.8 (CH<sub>2</sub>), 69.7 (CH<sub>2</sub>), 100.7 (CH), 106.9 (CH), 107.3 (C<sub>quart</sub>), 109.2 (C<sub>quart</sub>), 116.3 (C<sub>quart</sub>), 118.6 (CH), 121.0 (CH), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 131.1 (C<sub>quart</sub>), 131.3 (CH), 132.4 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 144.5 (C<sub>quart</sub>), 148.5 (C<sub>quart</sub>), 156.7 (C<sub>quart</sub>), 158.0 (CH), 160.7 (C<sub>quart</sub>), 161.8 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 641.261 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2926 (w), 2866 (w), 1607 (w), 1558 (m), 1501 (m), 1491 (w), 1456 (m), 1412 (s), 1364 (m), 1341 (w), 1296 (m), 1261 (m), 1188 (m), 1155 (m), 1126 (w), 1074 (w), 1057 (w), 1042 (m), 1016 (w), 982 (w), 970 (w), 916 (w), 868 (w), 822 (m), 802 (m), 785 (m), 748 (w), 696 (m), 631 (m).

**Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [641.9]:** C 67.36, H 6.12, N 6.55, S 14.98; gef.: C 67.48, H 5.94, N 6.50, S 15.07.

**6.5.5.3 4-(6-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)benzotrifluorid (16c)**

[494.65]

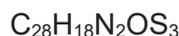
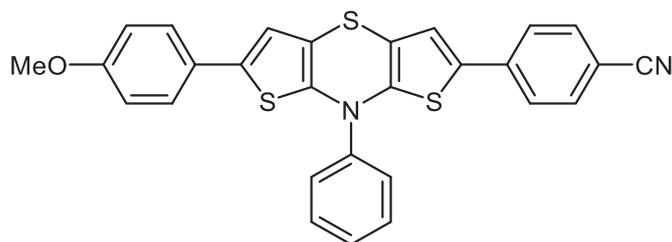
Das Rohprodukt wurde nach **AV10** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1 mit 1 % Triethylamin → *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1 mit 1 % Triethylamin) gereinigt. Es wurden 70 mg (0.14 mmol, 22 %) von **14c** in Form eines dunkelroten Harzes erhalten.

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.40.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  3.75 (s, 3H), 6.51 (s, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.89 – 6.95 (m, 2H), 7.35 – 7.50 (m, 5H), 7.51 – 7.57 (m, 2H), 7.63 – 7.69 (m, 2H), 7.76 – 7.82 (m, 2H).

**MS(MALDI-TOF)**  $m/z$ : 494.152 ( $[\text{M}]^+$ ).

#### 6.5.5.4 4-(6-(4-Methoxyphenyl)-8-phenyl-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin-2-yl)benzotrifil (16d)



494.65

Das Rohprodukt wurde nach **AV10** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1 mit 1 % Triethylamin → *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1 mit 1 % Triethylamin) gereinigt. Es wurden 87 mg (0.18 mmol, 38 %) von **14b** in Form eines violetten Feststoffes erhalten.

**Smp.:** 244 – 247 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.38.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 3.77 (s, 3H), 6.89 (s, 1H), 6.90 – 6.92 (m, 2H), 7.27 (s, 1H), 7.33 – 7.40 (m, 2H), 7.49 – 7.55 (m, 1H), 7.58 – 7.66 (m, 6H), 7.67 – 7.71 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 373 K): δ 54.9 (CH<sub>3</sub>), 108.5 (C<sub>quart</sub>), 114.2 (CH), 118.0 (C<sub>quart</sub>), 119.0 (C<sub>quart</sub>), 123.0 (C<sub>quart</sub>), 124.06 (CH), 124.09 (CH), 125.39 (CH), 125.43 (CH), 126.4 (C<sub>quart</sub>), 126.5 (C<sub>quart</sub>), 128.4 (C<sub>quart</sub>), 128.5 (CH), 130.1 (2CH), 132.2 (CH), 136.8 (C<sub>quart</sub>), 139.1 (C<sub>quart</sub>), 142.8 (C<sub>quart</sub>), 143.3 (C<sub>quart</sub>), 158.6 (C<sub>quart</sub>).

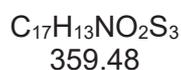
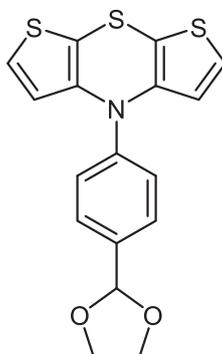
**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 494.161 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2833 (w), 2218 (w), 1601 (w), 1558 (s), 1497 (m), 1474 (w), 1435 (s), 1412 (m), 1290 (w), 1267 (w), 1246 (m), 1234 (w), 1167 (m), 1123 (w), 1111 (w), 1070 (w), 1026 (w), 1011 (w), 843 (w), 822 (s), 789 (w), 692 (m).

**Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>3</sub> [494.7]:** C 67.99, H 3.67, N 5.66, S 19.44; gef.: C 67.79, H 3.67, N 5.48, S 19.30.

## 6.6 Synthese von DSSC-Sensibilisatoren

### 6.6.1 Synthese von 4-(4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (17a)



Das Rohprodukt wurde ausgehend von 350 mg (1.00 mmol) Bis(3-bromthiophen-2-yl)sulfan (**3c**) nach **AV2** (siehe Kapitel 6.2.4) synthetisiert (23 h Reaktionszeit) und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1 mit 1 % Triethylamin) und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Es wurden 254 mg (0.720 mmol, 72 %) gelbe Nadeln erhalten.

**Smp:** 76 – 77 °C. **R<sub>f</sub>**(*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.38.

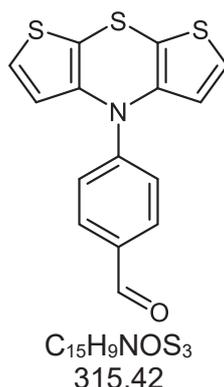
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 3.98 – 4.07 (m, 2H), 4.07 – 4.16 (m, 2H), 5.80 (s, 1H), 6.28 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.50 Hz, 2H), 7.26 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.53 Hz, 2H), 7.38 – 7.42 (m, 2H), 7.59 – 7.64 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 66.0 (CH<sub>2</sub>), 103.8 (CH), 106.4 (C<sub>quart</sub>), 121.3 (CH), 125.2 (CH), 127.6 (CH), 129.4 (CH), 138.3 (C<sub>quart</sub>), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 359.10 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3096 (w), 2974 (w), 2947 (w), 2878 (w), 1676 (w), 1611 (w), 1595 (w), 1555 (s), 1508 (s), 1474 (w), 1400 (s), 1375 (m), 1300 (m), 1281 (m), 1269 (m), 1215 (m), 1180 (w), 1163 (w), 1136 (w), 1109 (m), 1086 (s), 1030 (m), 1017 (m), 997 (m), 968 (m), 937 (m), 828 (s), 802 (w), 764 (m), 720 (s), 706 (s), 685 (m), 640 (m), 615 (m).

**Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [359.5]:** C 56.80, H 3.65, N 3.90, S 26.76; gef.: C 57.27, H 3.87, N 3.86, S 26.43.

6.6.2 Synthese von 4-(4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-4-yl)benzaldehyd (**17b**)

In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 126 mg (0.660 mmol, 1.50 Äq.) *p*-Tosylsulfonsäure-Monohydrat und 158 mg (0.440 mmol, 1.00 Äq.) 4-(4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**17a**) in 8.00 mL eines Gemisches aus THF und Wasser (25:1) vorgelegt und 30 min lang bei 50 °C gerührt. Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde mit einigen mL Dichlormethan verdünnt, einmal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1 mit 1 % Triethylamin) gereinigt. Es wurden 99.0 mg (0.310 mmol, 70 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

**Smp:** 113 – 116 °C. **R<sub>f</sub>**(*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) = 0.41.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 7.08 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.46 Hz, 2H), 7.37 – 7.41 (m, 2H), 7.56 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.46 Hz, 2H), 7.87 – 7.90 (m, 2H), 9.92 (s, 1H).

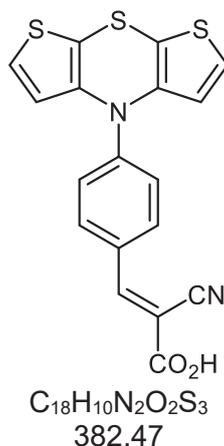
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 118.3 (CH), 123.4 (C<sub>quart</sub>), 124.6 (C<sub>quart</sub>), 127.4 (CH), 131.9 (C<sub>quart</sub>), 132.2 (CH), 143.6 (C<sub>quart</sub>), 150.6 (C<sub>quart</sub>), 191.1 (CH).

**MS(MALDI-TOF) *m/z*:** 315.40 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3113 (w), 2814 (w), 2739 (w), 1670 (m), 1589 (s), 1564 (m), 1537 (s), 1504 (s), 1437 (w), 1398 (w), 1385 (w), 1369 (m), 1325 (w), 1290 (s), 1225 (m), 1198 (w), 1161 (s), 1134 (m), 1111 (w), 1094 (s), 1049 (w), 1026 (w), 1001 (m), 982 (w), 964 (w), 947 (w), 883 (w), 862 (w), 837 (m), 812 (s), 785 (w), 756 (w), 733 (s), 704 (s), 681 (s), 654 (m), 642 (s), 611 (m).

**Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NOS<sub>3</sub> [359.5]:** C 57.12, H 2.88, N 4.44, S 30.49; gef.: C 57.39, H 2.92, N 4.53, S 30.37.

### 6.6.3 Synthese von (*E*)-3-[4-(4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-4-yl)phenyl]-2-cyanoacrylsäure (**17c**)



In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 347 mg (1.10 mmol, 1.00 Äq.) 4-(4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-4-yl)benzaldehyd (**17b**), 187 mg (2.20 mmol, 2.00 Äq.) Cyanessigsäure und 170 mg (2.20 mmol, 2.00 Äq.) Ammoniumacetat in 5.00 mL trockenem 1,4-Dioxan vorgelegt und 1.5 h lang bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Rohprodukt in einigen mL Dichlormethan aufgenommen, direkt auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch via Gradientenelution an Kieselgel (Dichlormethan → Dichlormethan mit 3 % Essigsäure) gereinigt. Schließlich wurden die vereinigten und am Rotationsverdampfer eingedampften Produktfraktionen mit etwa 50 mL Wasser gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden daraufhin mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach erneutem Einengen und Trocknen im Hochvakuum wurden 269 mg (0.700 mmol, 64 %) von **17c** als ein roter Feststoff erhalten.

**Smp:** 206 – 210 °C. **R<sub>f</sub>**(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 5 % Essigsäure) = 0.60.

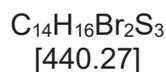
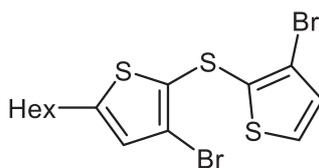
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 7.21 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.46 Hz, 2H), 7.26 – 7.32 (m, 2H), 7.67 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.46 Hz, 2H), 8.01 – 8.08 (m, 2H), 8.22 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 99.4 (C<sub>quart</sub>), 116.3 (CH), 116.8 (C<sub>quart</sub>), 123.7 (C<sub>quart</sub>), 124.0 (CH), 124.4 (C<sub>quart</sub>), 127.6 (CH), 133.0 (CH), 141.8 (C<sub>quart</sub>), 148.1 (C<sub>quart</sub>), 153.3 (CH), 163.9 (C<sub>quart</sub>).

**MS(ESI-HRMS)** *m/z* ber. für C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 381.9904, gef.: 381.9901 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3092 (w), 2953 (w), 2825 (w), 2671 (w), 2625 (w), 2598 (w), 2598 (w), 2504 (w), 2463 (w), 2224 (w), 1697 (m), 1681 (m), 1674 (m), 1607 (w), 1568 (s), 1557 (m), 1533 (s), 1504 (s), 1471 (m), 1445 (m), 1423 (m), 1402 (m), 1387 (m), 1369 (m), 1327 (m), 1308 (m), 1285 (s), 1231 (s), 1179 (s), 1086 (m), 1047 (m), 1024 (m), 1001 (m), 926 (m), 899 (m), 883 (m), 868 (m), 851 (m), 831 (s), 802 (m), 766 (m), 756 (w), 725 (s), 708 (s), 698 (s), 679 (s), 646 (s).

### 6.6.4 Synthese von 3-Brom-2-((3-bromthiophen-2-yl)thio)-5-hexylthiophen (3g)



Die Synthese von **3g** erfolgte nach einer modifizierten Synthese von **3e** (siehe Kapitel 6.3.3): In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden 3.10 mL (22.0 mmol, 1.10 Äq.) Diisopropylamin in 10.0 mL trockenem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 13.8 mL (22.0 mmol, 1.10 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft und die Reaktionsmischung erst 15 min lang bei 0 °C und dann 20 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde auf -78 °C abgekühlt und 4.94 g (20.0 mmol, 1.00 Äq.) 4-Brom-2-hexylthiophen (**4m**) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang gerührt, wobei durch Wechseln des Kühlbades auf 0 °C erwärmt wurde. Anschließend wurde erneut auf -78 °C abgekühlt, 0.705 g (22.0 mmol, 1.10 Äq.) fein gemörserter Schwefel zugegeben und 5 min lang gerührt. Sodann wurde 45 min lang bei 0 °C gerührt und anschließend 4.19 g (22.0 mmol, 1.10 Äq.) *p*-Toluolsulfonylchlorid portionsweise langsam zugegeben. Es wurde 30 min lang bei 0 °C und daraufhin 3 h lang bei 40 °C stark gerührt. Währenddessen wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem ausgeheizten Schlenkkolben 3.37 mL (23.9 mmol, 1.20 Äq.) Diisopropylamin in 10.0 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 14.9 mL (23.9 mmol, 1.20 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft. Es wurde 15 min lang bei 0 °C und danach 20 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Außerdem wurden 3.90 g (23.9 mmol, 1.20 Äq.) 3-Bromthiophen (**4a**) in 25.0 mL trockenem THF in einem weiteren ausgeheizten Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Die zweite Lithiumdiisopropylamidlösung wurde mit einer Spritze in diese Lösung von **4a** überführt. Nachdem 2 h lang bei -78 °C gerührt worden war, wurde die erhaltene zweite Portion Thienyllithium mit einer Spritze in die stark gerührte Reaktionsmischung gegeben, die zuvor auf -78 °C abgekühlt worden war. Die Reaktionsmischung wurde nun 17 h lang beginnend bei -78 °C gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurden etwa 25 mL Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 6.67 g (15.1 mmol, 76 %) eines gelben Öls erhalten.

$R_f(n\text{-Hexan}) = 0.54$ .

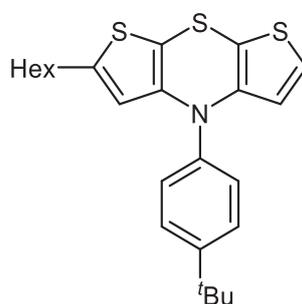
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.83 – 0.94 (m, 3H), 1.22 – 1.41 (m, 6H), 1.56 – 1.69 (m, 2H), 2.71 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.20$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.95$  Hz, 2H), 6.76 (t,  $^4J_{\text{HH}} = 0.95$  Hz, 1H), 6.97 (d,  $^3J_{\text{HH}} =$

5.52 Hz, 1H), 7.31 (d,  $^3J_{HH} = 5.48$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 30.7 (CH<sub>2</sub>), 31.1 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 117.0 (C<sub>quart</sub>), 118.2 (C<sub>quart</sub>), 125.9 (C<sub>quart</sub>), 127.9 (CH), 129.4 (CH), 130.8 (CH), 130.9 (C<sub>quart</sub>), 151.2 (C<sub>quart</sub>).

**MS(EI)  $m/z$ :** 442 ([ $^{281}\text{Br-M}$ ]<sup>+</sup>, 20), 440 ([ $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br-M}$ ]<sup>+</sup>, 38), 438 ([ $^{279}\text{Br-M}$ ]<sup>+</sup>, 17), 371 ([ $^{281}\text{Br-M} - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ]<sup>+</sup>, 27), 369 ([ $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br-M} - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ]<sup>+</sup>, 44), 367 ([ $^{279}\text{Br-M} - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ]<sup>+</sup>, 22), 290 (14), 288 (13), 282 (15), 281 (18), 280 ([M-2Br]<sup>+</sup>, 100), 211 (13), 210 (14), 209 ([M - Br<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 92), 69 (11).

### 6.6.5 Synthese von 4-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-hexyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (20a)



$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NS}_3$   
[427.68]

Das Rohprodukt wurde ausgehend von 2.953 g (6.710 mmol) 3-Brom-2-((3-bromthiophen-2-yl)thio)-5-hexylthiophen (**3g**) nach **AV2** (siehe Kapitel 6.2.4) synthetisiert (14 h Reaktionszeit) und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan mit 1 % Triethylamin) und durch anschließende Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Es wurden 1.949 g (4.560 mmol, 68 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

**Smp:** 115 – 116 °C. **R<sub>f</sub>**(*n*-Hexan) = 0.40.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  0.83 – 0.91 (m, 3H), 1.20 – 1.34 (m, 6H), 1.36 (s, 9H), 1.45 – 1.58 (m, 2H), 2.58 (td,  $^3J_{HH} = 8.04$  Hz,  $^4J_{HH} = 0.88$  Hz, 2H), 5.92 (t,  $^4J_{HH} = 0.88$  Hz, 1H), 6.08 (d,  $^3J_{HH} = 5.49$  Hz, 1H), 7.04 (d,  $^3J_{HH} = 5.46$  Hz, 1H), 7.24 – 7.33 (m, 2H), 7.47 – 7.57 (m, 2H).

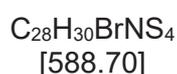
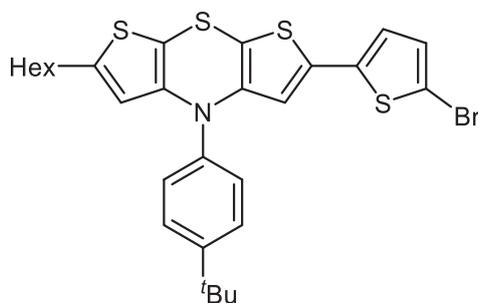
$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  14.6 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>3</sub>), 32.62 (CH<sub>2</sub>), 32.63 (CH<sub>2</sub>), 35.5 (C<sub>quart</sub>), 100.9 (C<sub>quart</sub>), 105.0 (C<sub>quart</sub>), 118.5 (CH), 120.9 (CH), 124.0 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 142.6 (C<sub>quart</sub>), 144.1 (C<sub>quart</sub>), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>), 151.1 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI)  $m/z$ :** 428.328 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2953 (w), 2942 (m), 2851 (w), 1564 (m), 1522 (s), 1504 (m), 1456 (m), 1402 (m), 1383 (m), 1366 (m), 1340 (w), 1321 (w), 1275 (m), 1248 (w), 1229 (w), 1206 (w), 1175 (w), 1111 (w), 1096 (w), 1055 (w), 1028 (w), 995 (m), 924 (w), 897 (w), 849 (m), 821 (m), 806 (m), 731 (w), 702 (s), 615 (m).

**Anal. ber. für  $C_{24}H_{29}NS_3$  [427.7]:** C 67.40, H 6.83, N 3.28, S 22.49; gef.: C 67.51, H 6.74, N 3.18, S 22.32.

### 6.6.6 Synthese von 2-(5-Bromthiophen-2-yl)-4-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-6-hexyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (20b)



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten **AV8** (siehe Kapitel 6.5.2): In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre in 15.0 mL trockenem THF 0.460 mL (3.09 mmol, 1.20 Äq.) Tetramethylethylendiamin und 1.10 g (2.58 mmol, 1.00 Äq.) 4-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-hexyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**20a**) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann wurden 1.93 mL (3.09 mmol, 1.20 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft. Es wurde 2 h lang bei -78 °C gerührt. Währenddessen wurden 0.754 g (3.35 mmol, 1.30 Äq.) Zinkdibromid 2 h lang bei 120 °C im Hochvakuum getrocknet, welches daraufhin erst auf 20 °C abgekühlt und dann in 3.35 mL trockenem THF gelöst wurde. Diese Zinkdibromid-Lösung wurde bei -78 °C zur Reaktionsmischung getropft und 30 min lang bei 20 °C gerührt. Sodann wurden 0.149 g (0.130 mmol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und 1.00 g (3.47 mmol, 1.30 Äq.) 2-Brom-5-iodthiophen (**4l**) hinzugegeben und 17 h lang bei 20 °C weitergerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan mit 1 % Triethylamin) und durch anschließende Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Es wurden 0.923 g (1.57 mmol, 61 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

**Smp:** 96 – 99 °C.  $R_f(n\text{-Hexan}) = 0.31$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  0.83 – 0.90 (m, 3H), 1.23 – 1.35 (m, 6H), 1.37 (s, 9H), 1.45 – 1.59 (m, 2H), 2.58 (t,  $^3J_{HH} = 7.58$  Hz, 2H), 5.91 (t,  $^4J_{HH} = 0.95$  Hz, 1H), 6.20 (s, 1H), 6.84 (d,  $^3J_{HH} = 3.89$  Hz, 1H), 6.97 (d,  $^3J_{HH} = 3.92$  Hz, 1H), 7.28 – 7.35 (m, 2H), 7.52 – 7.58 (m, 2H).

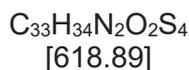
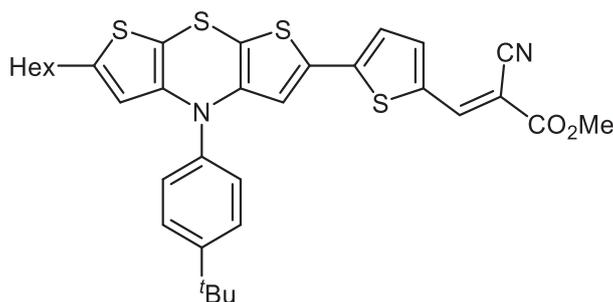
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  14.6 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>3</sub>), 32.6 (2CH<sub>2</sub>), 35.5 (C<sub>quart</sub>), 100.5 (C<sub>quart</sub>), 105.4 (C<sub>quart</sub>), 111.5 (C<sub>quart</sub>), 117.3 (CH), 118.6 (CH), 124.8 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 132.1 (CH), 134.2 (C<sub>quart</sub>), 139.2 (C<sub>quart</sub>), 142.2 (C<sub>quart</sub>), 143.8 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 151.5 (C<sub>quart</sub>).

**MS(MALDI)  $m/z$ :** 587.027 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2951 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1544 (w), 1512 (m), 1456 (w), 1437 (w), 1414 (m), 1379 (m), 1375 (m), 1362 (w), 1300 (w), 1275 (w), 1209 (w), 1179 (w), 1111 (w), 1001 (w), 968 (w), 866 (w), 845 (w), 810 (w), 789 (s), 770 (w).

**Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>BrNS<sub>4</sub> [588.7]:** C 57.13, H 5.14, N 2.38, S 21.78; gef.: C 57.14, H 5.13, N 2.28, S 21.68.

### 6.6.7 Synthese von Methyl-(*E*)-3-(5-(4-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-6-hexyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2-yl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylat (**20c**)



Das Rohprodukt wurde ausgehend von 294 mg (0.500 mmol) 2-(5-Bromthiophen-2-yl)-4-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-6-hexyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**20b**) nach **AV4** (siehe Kapitel 6.4.2) synthetisiert (keine Zugabe von TMEDA) und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Anschließend wurde das Rohprodukt in wenig Aceton aufgenommen und mit eisgekühltem *n*-Hexan ausgefällt, wobei 150 mg (0.240 mmol, 48 %) eines dunkelblauen, feinen Pulvers erhalten wurden.

**Smp:** 163 – 166 °C. **R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) = 0.33.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.82 – 0.92 (m, 3H), 1.20 – 1.35 (m, 6H), 1.37 (s, 9H), 1.45 – 1.59 (m, 2H), 2.54 – 2.64 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 5.90 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.90 Hz, 1H), 6.45 (s, 1H), 7.20 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.06 Hz, 1H), 7.31 – 7.38 (m, 2H), 7.54 – 7.61 (m, 2H), 7.74 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.03 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.64 Hz 1H), 8.30 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.62 Hz, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  14.6 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>3</sub>), 32.6 (2CH<sub>2</sub>), 35.6 (C<sub>quart</sub>), 53.3 (CH<sub>3</sub>), 98.6 (C<sub>quart</sub>), 99.8 (C<sub>quart</sub>), 109.2 (C<sub>quart</sub>), 116.4 (C<sub>quart</sub>), 118.55 (CH), 118.59 (CH), 125.1 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 133.7 (C<sub>quart</sub>), 135.4 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (CH), 142.0 (C<sub>quart</sub>), 143.5 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>), 146.1 (C<sub>quart</sub>), 146.7 (CH), 146.9 (C<sub>quart</sub>), 151.7 (C<sub>quart</sub>), 163.9 (C<sub>quart</sub>).

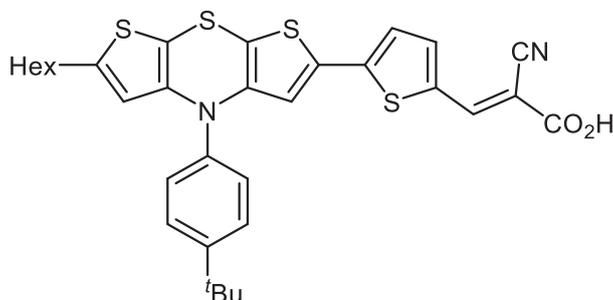
**MS(MALDI) *m/z*:** 618.136 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1717 (m), 1572 (m), 1505 (w), 1429 (m), 1416 (m), 1391 (m), 1368 (w), 1331 (w), 1269 (s), 1227 (m), 1206 (w), 1174 (w), 1098 (w), 1053 (w), 1040 (w), 964 (w), 881 (w), 854

(w), 802 (s), 756 (m), 745 (w).

**Anal. ber. für C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [618.9]:** C 64.04, H 5.54, N 4.53, S 20.72; gef.: C 64.22, H 5.27, N 4.45, S 20.67.

### 6.6.7.1 Verseifung von **20c** für den Einsatz in der DSSC (Synthese von **20d**)



C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  
[604.86]

In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre in 3.60 mL THF/Wasser (5:1) 75.0 mg (0.120 mmol, 1.00 Äq.) Methyl-(*E*)-3-(5-(4-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-6-hexyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2-yl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylat (**20c**) und 50.0 mg (1.20 mmol, 10.00 Äq.) Lithiumhydroxid Monohydrat gelöst. Es wurde 1 h lang bei 20 °C gerührt und dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert (pH < 3) und die wässrige Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol 10:1) gereinigt. Es wurden 41.0 mg (68.0 µmol, 56 %) von **20d** in Form eines dunkelblauen Feststoffes erhalten, dessen Strukturaufklärung durch den Vergleich mit **20c** vorgenommen und in Hinblick auf die DSSC-Messung nur auf die Reinheit geprüft wurde.

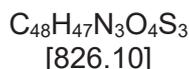
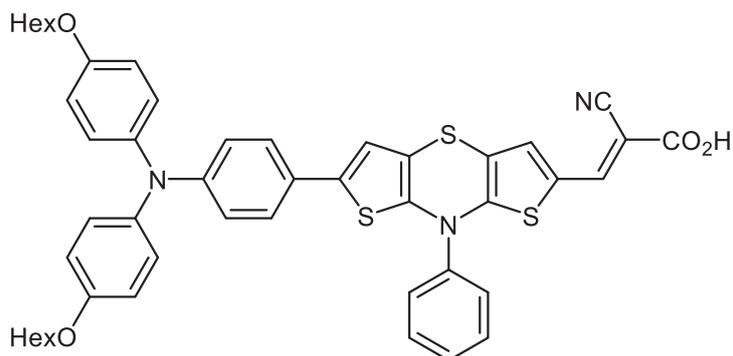
**Smp:** 179 – 184 °C. **R<sub>f</sub>**(Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.28.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 0.87 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.71 Hz, 3H), 1.22 – 1.35 (m, 6H), 1.37 (s, 9H), 1.48 – 1.55 (m, 2H), 2.53 – 2.63 (m, 2H), 5.91 (s, 1H), 6.40 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.23 – 7.43 (m, 2H), 7.48 – 7.71 (m, 2H), 7.91 (s, 1H), 8.19 (s, 1H).

**MS(ESI-HRMS)** *m/z* ber. für C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: 604.1347, gef.: 604.1349 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2955 (w), 2926 (w), 2857 (w), 2313 (w), 2216 (w), 1715 (w), 1684 (w), 1570 (m), 1562 (m), 1506 (m), 1437 (m), 1375 (s), 1364 (s), 1348 (m), 1258 (m), 1211 (s), 1173 (m), 1155 (m), 1142 (m), 1109 (m), 1059 (m), 1040 (m), 1015 (m), 997 (m), 935 (m), 881 (m), 847 (m), 800 (s), 762 (m), 716 (m), 669 (m), 629 (m).

### 6.6.8 Synthese von (*E*)-3-(6-(4-(Bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)phenyl)-8-phenyl-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin-2-yl)-2-cyanoacrylsäure (21)



Das Methylene-Zwischenprodukt wurde ausgehend von 192 mg (0.460 mmol) 8-Phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**14b**) nach **AV4** (siehe Kapitel 6.4.2) synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton 5:1) gereinigt. Es wurden 174 mg (0.205 mmol, 45 %) eines dunkelblauen Feststoffes erhalten, der für den Einsatz in der DSSC direkt verseift wurde. Dazu wurden 56.0 mg (66.7  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) des Zwischenproduktes und 27.0 mg (645  $\mu\text{mol}$ , 9.70 Äq.) Lithiumhydroxid Monohydrat in einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre in 3.60 mL THF/Wasser (5:1) gelöst. Es wurde 22 h lang bei 20 °C gerührt, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert (pH < 3) und die wässrige Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol 10:1) gereinigt. Es wurden 17.0 mg (21.0  $\mu\text{mol}$ , 31 %) eines dunkelblauen Feststoffes erhalten.

**Smp:** 170 – 172 °C. **R<sub>f</sub>**(Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.32.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  0.88 – 0.95 (m, 6H), 1.32 – 1.39 (m, 8H), 1.44 – 1.51 (m, 4H), 1.74 – 1.78 (m, 4H), 3.91 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.34 Hz, 4H), 6.71 (s, 1H), 6.76 – 6.79 (m, 2H), 6.79 – 6.83 (m, 4H), 6.93 – 7.00 (m, 4H), 7.15 – 7.20 (m, 2H), 7.28 (s, 1H), 7.55 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.14 Hz, 1H), 7.59 – 7.68 (m, 4H), 7.94 (s, 1H), 11.52 (s, 1H).

**MS(ESI-HRMS)** *m/z* ber. für C<sub>48</sub>H<sub>47</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: 825.2729; gef.: 825.2716 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3057 (w), 2951 (w), 2924 (w), 2855 (w), 2359 (w), 2205 (w), 1670 (w), 1595 (w), 1566 (w), 1545 (w), 1497 (m), 1472 (w), 1387 (m), 1358 (m), 1283 (w), 1254 (m), 1234 (s), 1213 (s), 1173 (m), 1148 (s), 1090 (w), 1072 (w), 1026 (w), 1003 (m), 924 (w), 826 (m), 812 (m), 760 (w), 721 (w), 691 (w), 667 (w), 610 (m).

### 6.6.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift AV11 zur Synthese der DSSC-Chromophore **22** via *S<sup>2</sup>LiForK* und anschließender Verseifung

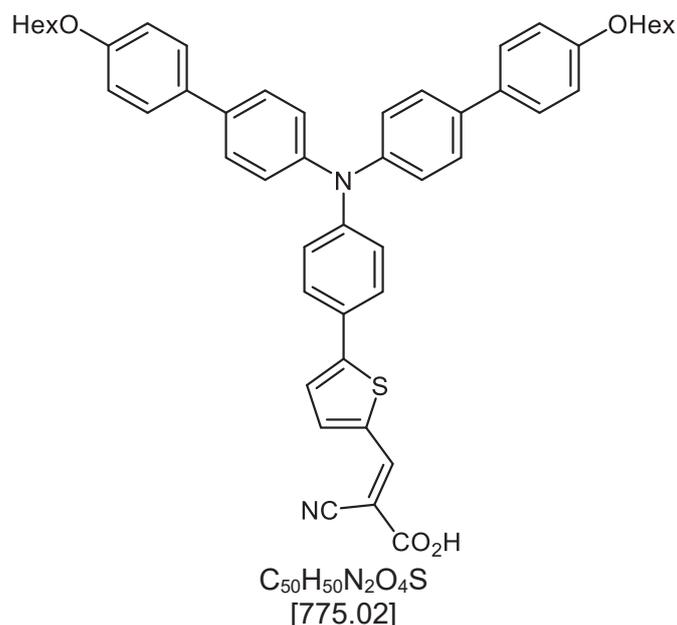
In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre die halogenierte Thiophen-Komponente **4j** oder **23c** (1.00 Äq.), ein Boronsäureester **8** oder **24** (2.10 Äq.), Cäsiumfluorid (6.00 Äq.), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (5 mol%) und SPhos oder Tri-*tert*-butyl-phosphoniumtetrafluoroborat (10 mol%) in trockenem THF (8.00 mL/mmol) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C gerührt, bis der vollständige Umsatz der Startmaterialien dünnenschichtchromatographisch beobachtet wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung durch Entfernen des Heizbades langsam auf Raumtemperatur und dann auf -78 °C abgekühlt. Zu dem abgekühlten, viskosen Reaktionsgemisch wurde *n*-Butyllithium (2.00 Äq., 1.6 M in Hexan) getropft. Danach wurde 2 h lang bei -78 °C stark gerührt, wonach trockenes DMF (2.00 Äq.) zugegeben und weitere 90 min lang bei -78 °C weitergerührt wurde. Dann wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Essigsäure (10.00 Äq.) zugegeben und 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Methyl-2-cyanoacetat (**6a**) (2.00 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag wurden die intensiv rot gefärbten Rohprodukte nach Einengen am Rotationsverdampfer säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die dabei als Zwischenprodukt erhaltenen Methylester wurden daraufhin direkt verseift. Dazu wurde das Zwischenprodukt (1.00 Äq.) und Lithiumhydroxid Monohydrat (10.0 Äq.) in einem Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre in etwa 20 – 40 mL/mmol THF/Wasser (5:1) gelöst. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis ein vollständiger Umsatz dünnenschichtchromatographisch beobachtet wurde. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert (pH < 3) und die wässrige Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol) gereinigt. Für experimentelle Details siehe Tabelle 49.

**Tabelle 49.** Experimentelle Details **AV 11**.

Thiophen-Komponente [mg] (mmol)	Boronsäureester [mg] (mmol)	$t_{\text{Suzuki}}$ [h]	$t_{\text{Knoevenagel}}$ [h]	$t_{\text{Verseifung}}$ [h]	Ausbeute <sup>a</sup> [mg] (%)
<b>4j</b> 200 (0.410)	<b>8f</b> 271 (0.890)	16	19	24	<b>22a</b> 79 (40) <sup>b,c</sup>
<b>4j</b> 243 (0.500)	<b>8s</b> 659 (1.05)	12	16	16	<b>22b</b> 136 (22) <sup>b</sup>
<b>4j</b> 229 (0.500)	<b>24a</b> 524 (1.05)	13	23	40	<b>22c</b> 235 (40) <sup>d</sup>
<b>4j</b> 109 (0.230)	<b>24b</b> 190 (0.470)	19	27	20	<b>22d</b> 85 (38) <sup>b</sup>
<b>23c</b> 557 (1.08)	<b>8f</b> 688 (2.26)	5.5	13	2	<b>22e</b> 97 (43) <sup>d,e</sup>

a) Gesamtausbeute über  $S^2\text{LiForK}$  und Verseifung; b) SPhos wurde als Ligand verwendet; c) Das Zwischenprodukt wurde nicht vollständig in der Verseifung eingesetzt (Ausbeuten:  $S^2\text{LiForK}$  44 % und Verseifung 91 %); d) Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat wurde als Ligand eingesetzt; e) Das Zwischenprodukt wurde nicht vollständig in der Verseifung eingesetzt (Ausbeuten:  $S^2\text{LiForK}$  83 % und Verseifung 52 %).

### 6.6.9.1 (*E*)-3-(5-(4-(Bis(4'-(hexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylsäure (22a)



Das Rohprodukt wurde nach **AV11** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 10:1) gereinigt. Es wurden 79 mg (0.11 mmol, 40 %) eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

**Smp:** 95 – 97 °C. **R<sub>f</sub>**(Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.13.

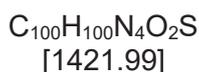
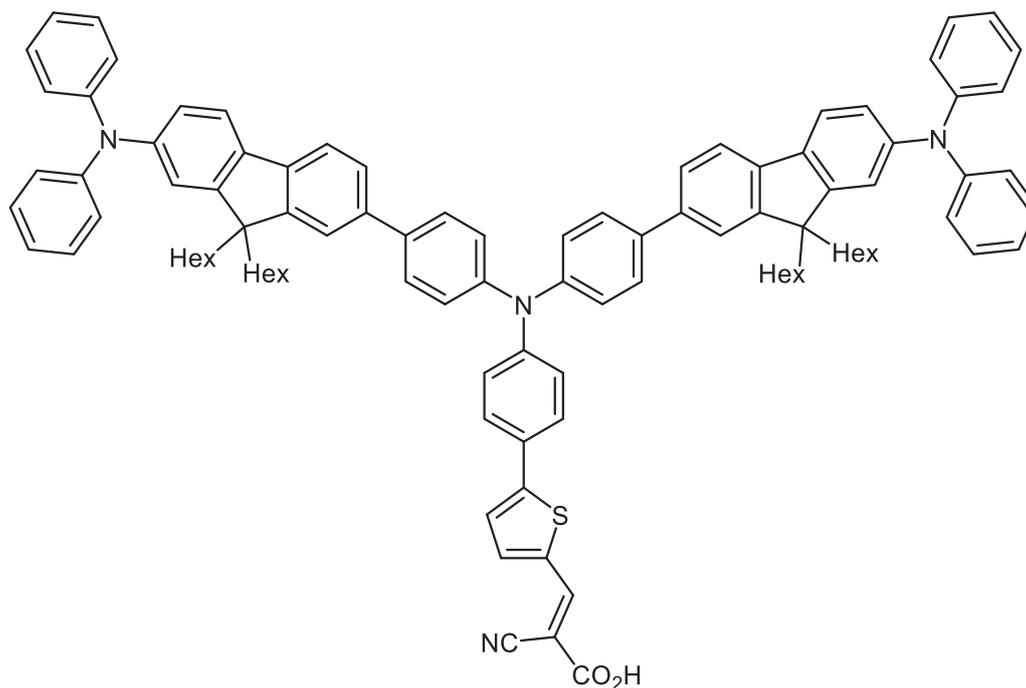
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.88 – 0.95 (m, 6H), 1.30 – 1.42 (m, 8H), 1.42 – 1.54 (m, 4H), 1.75 – 1.88 (m, 4H), 4.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.57 Hz, 4H), 6.92 – 7.01 (m, 4H), 7.09 – 7.17 (m, 2H), 7.17 – 7.24 (m, 4H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.88 Hz, 1H), 7.46 – 7.55 (m, 8H), 7.55 – 7.62 (m, 2H), 7.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.90 Hz, 1H), 8.32 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 68.3 (CH<sub>2</sub>), 93.2 (C<sub>quart</sub>), 106.0 (C<sub>quart</sub>), 115.0 (CH), 122.3 (CH), 123.51 (CH), 123.53 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (C<sub>quart</sub>), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 132.8 (C<sub>quart</sub>), 133.8 (C<sub>quart</sub>), 136.8 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>), 149.5 (C<sub>quart</sub>), 156.5 (C<sub>quart</sub>), 158.8 (C<sub>quart</sub>).

**MS(ESI-HRMS)** *m/z* ber. für C<sub>51</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S: 774.3491, gef.: 774.3486 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3032 (w), 2949 (w), 2926 (w), 2857 (w), 2216 (w), 1684 (w), 1595 (m), 1574 (s), 1559 (s), 1516 (w), 1493 (s), 1472 (m), 1427 (m), 1410 (m), 1354 (w), 1323 (m), 1283 (s), 1244 (s), 1221 (s), 1175 (s), 1110 (m), 1096 (m), 1063 (m), 1036 (m), 1015 (m), 999 (m), 959 (w), 936 (m), 847 (w), 818 (s), 806 (s), 762 (m), 725 (m), 718 (m), 691 (m), 679 (m), 635 (m).

### 6.6.9.2 (E)-3-(5-(4-(Bis(4-(7-(diphenylamino)-9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)phenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylsäure (22b)



Das Rohprodukt wurde nach **AV11** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 10:1) gereinigt. Es wurden 136 mg (0.096 mmol, 22 %) eines rotschwarzen Feststoffes erhalten.

**Smp:** 140 – 145 °C. **R<sub>f</sub>**(Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.29.

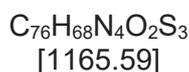
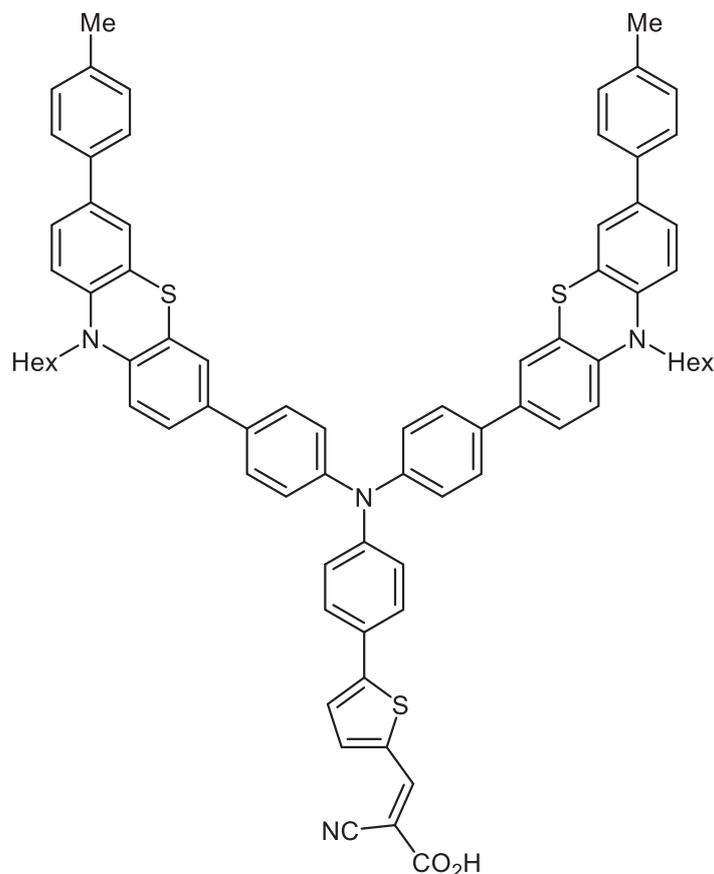
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.63 – 0.76 (m, 8H), 0.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.93 Hz, 12H), 1.01 – 1.11 (m, 16H), 1.11 – 1.22 (m, 8H), 1.81 – 2.03 (m, 8H), 6.97 – 7.07 (m, 6H), 7.10 – 7.17 (m, 10H), 7.18 – 7.26 (m, 7H), 7.26 – 7.32 (m, 7H), 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.04 Hz, 1H), 7.51 – 7.70 (m, 14H), 7.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.03 Hz, 1H), 8.34 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 23.9 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 40.5 (CH<sub>2</sub>), 55.3 (C<sub>quart</sub>), 95.8 (C<sub>quart</sub>), 116.1 (C<sub>quart</sub>), 119.6 (CH), 120.5 (CH), 121.0 (CH), 122.58 (CH), 122.62 (CH), 123.6 (CH), 123.8 (CH), 123.92 (CH), 123.94 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (C<sub>quart</sub>), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 133.9 (C<sub>quart</sub>), 136.1 (C<sub>quart</sub>), 137.5 (C<sub>quart</sub>), 137.7 (C<sub>quart</sub>), 138.5 (C<sub>quart</sub>), 140.3 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (CH), 145.8 (C<sub>quart</sub>), 147.2 (C<sub>quart</sub>), 147.9 (CH), 148.1 (C<sub>quart</sub>), 151.6 (C<sub>quart</sub>), 152.5 (C<sub>quart</sub>), 156.4 (C<sub>quart</sub>); zwei C<sub>quart</sub> sind nicht sichtbar und vermutlich wegen der großen Signalanzahl überlagert.

**MS(ESI-HRMS)** *m/z* ber. für C<sub>100</sub>H<sub>100</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S: 1420.7562, gef.: 1420.7555 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2926 (w), 2849 (w), 1715 (w), 1695 (w), 1568 (m), 1516 (w), 1489 (m), 1464 (m), 1456 (m), 1418 (m), 1319 (m), 1269 (m), 1219 (m), 1180 (m), 1063 (w), 1028 (w), 1011 (w), 876 (w), 814 (m), 748 (m), 725 (m), 694 (s), 665 (m), 605 (m).

### 6.6.9.3 (*E*)-3-(5-(4-(Bis(4-(10-hexyl-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)phenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylsäure (22c)



Das Rohprodukt wurde nach **AV11** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 10:1) gereinigt. Es wurden 235 mg (0.200 mmol, 40 %) eines dunkelvioletten Feststoffes erhalten. Das für die Synthese von **22c** eingesetzte 10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (**24a**) wurde von Meyer im Rahmen der Dissertation synthetisiert.<sup>[138]</sup>

**Smp:** 190 – 194 °C. **R<sub>f</sub>**(Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.22.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 0.83 – 0.93 (m, 6H), 1.27 – 1.39 (m, 8H), 1.45 – 1.54 (m, 4H), 1.78 – 1.89 (m, 4H), 2.34 (s, 6H), 3.95 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.00 Hz, 4H), 6.97 – 7.03 (m, 4H), 7.13 – 7.17 (m, 2H), 7.17 – 7.22 (m, 8H), 7.37 – 7.44 (m, 8H), 7.44 – 7.47 (m, 4H), 7.48 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.06 Hz, 1H), 7.54 – 7.58 (m, 4H), 7.64 – 7.68 (m, 2H), 7.83 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.08 Hz, 1H), 8.33 (s, 1H), 11.90 (s, 1H).

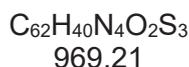
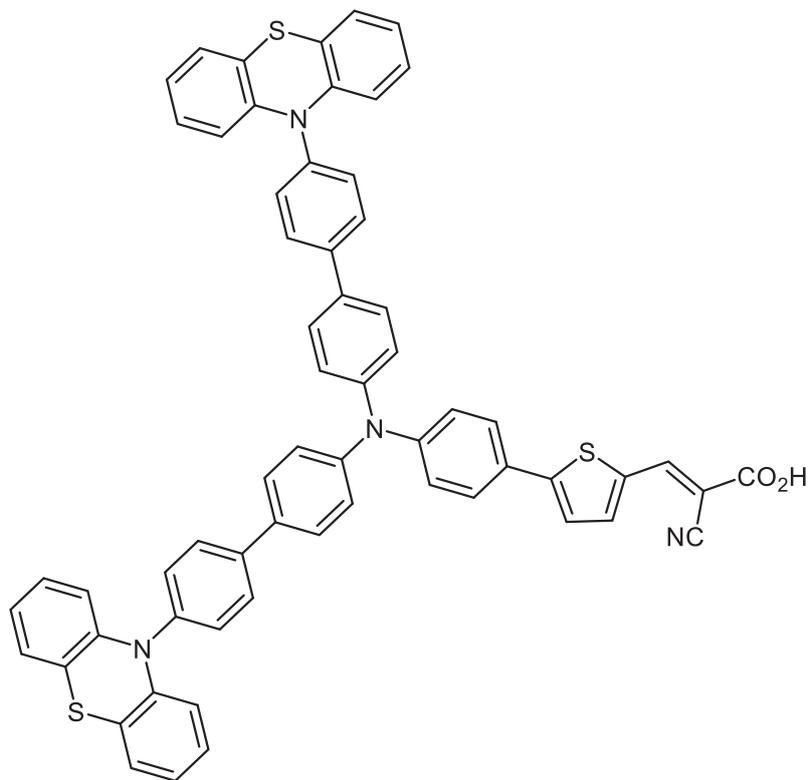
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 14.4 (CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 27.5 (CH<sub>2</sub>), 27.8 (CH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 48.1 (CH<sub>2</sub>), 99.1 (C<sub>quart</sub>), 116.5 (CH), 116.8 (C<sub>quart</sub>), 123.8 (CH), 124.3 (CH), 125.6 (C<sub>quart</sub>), 125.8 (C<sub>quart</sub>), 126.0 (CH), 126.06 (CH), 126.13 (CH), 126.28 (CH), 126.33 (CH), 126.9 (CH), 127.6 (C<sub>quart</sub>), 128.1 (CH), 128.19 (CH), 128.23 (CH), 130.2 (CH), 135.4 (C<sub>quart</sub>), 135.6

(C<sub>quart</sub>), 136.3 (C<sub>quart</sub>), 136.5 (C<sub>quart</sub>), 137.3 (C<sub>quart</sub>), 138.1 (C<sub>quart</sub>), 140.3 (CH), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 146.6 (CH), 146.9 (C<sub>quart</sub>), 149.9 (C<sub>quart</sub>), 154.7 (C<sub>quart</sub>), 164.2 (C<sub>quart</sub>).

**MS(ESI-HRMS)** *m/z* ber. für C<sub>76</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 1164.4504, gef.: 1165.4522 ([M]<sup>+</sup>), 582.2235 ([M]<sup>2+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2922 (w), 2853 (w), 1719 (w), 1676 (w), 1566 (s), 1491 (m), 1466 (s), 1443 (m), 1412 (s), 1323 (s), 1273 (s), 1263 (s), 1271 (s), 1186 (s), 1107 (w), 1066 (s), 1015 (w), 959 (w), 937 (w), 889 (w), 802 (s), 750 (m), 745 (m), 729 (m).

### 6.3.9.4 (*E*)-3-(5-(4-(Bis(4'-(10*H*-phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylsäure (22d)



Das Rohprodukt wurde nach **AV11** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 10:1) gereinigt. Es wurden 85 mg (0.088 mmol, 38 %) eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

**Smp:** 206 – 211 °C. **R<sub>f</sub>**(Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.27.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 6.32 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.31 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.27 Hz, 4H), 6.80 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.40 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.30 Hz, 4H), 6.86 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.70 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.67 Hz, 4H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.49 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.63 Hz, 4H), 7.23 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.29 Hz, 2H), 7.31 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.12 Hz, 4H), 7.47 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.23 Hz, 4H), 7.52 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.06 Hz, 1H), 7.69 – 7.77 (m, 6H), 7.85 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.42 Hz, 1H), 7.92 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.99 Hz, 4H), 8.35 (s, 1H).

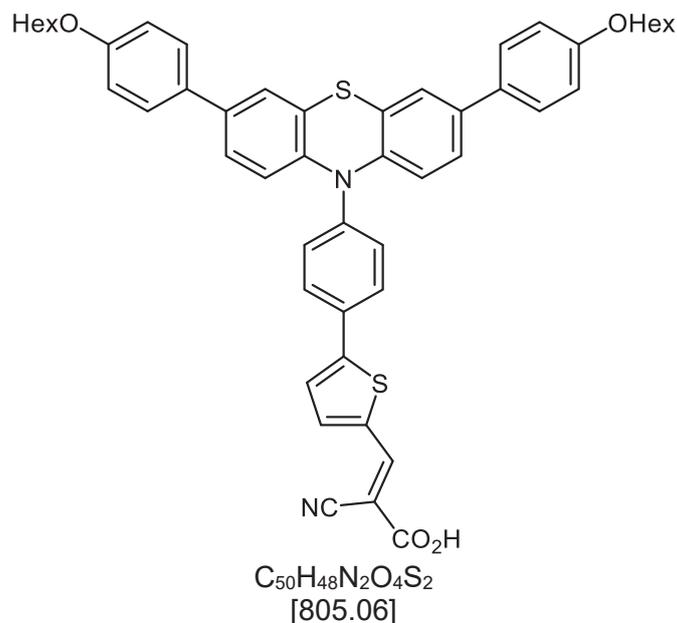
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 117.4 (CH), 121.8 (C<sub>quart</sub>), 123.5 (CH), 124.65 (CH), 124.68 (CH), 126.1 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 131.0 (CH), 135.8 (C<sub>quart</sub>), 136.5 (C<sub>quart</sub>), 140.29 (C<sub>quart</sub>), 140.31 (C<sub>quart</sub>), 140.33 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>), 146.6 (C<sub>quart</sub>), 147.8 (C<sub>quart</sub>), 149.7 (C<sub>quart</sub>); zwei C<sub>quart</sub> und zwei CH sind nicht sichtbar und vermutlich wegen der großen Signalanzahl überlagert.

**MS(ESI-HRMS)** *m/z* ber. für C<sub>62</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 968.2308, gef.: 968.2293 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2974 (w), 1568 (m), 1557 (m), 1489 (s), 1460 (s), 1435 (m), 1410 (s), 1321 (m),

1281 (m), 1258 (s), 1223 (s), 1184 (s), 1126 (w), 1080 (m), 1063 (m), 1045 (m), 1007 (m), 918 (w), 822 (m), 802 (m), 741 (s), 712 (m), 698 (w), 617 (m).

#### 6.6.9.5 (*E*)-3-(5-(4-(3,7-Bis(4-(hexyloxy)phenyl)-10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylsäure (22e)



Das Rohprodukt wurde nach **AV11** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Dichlormetan → Dichlormethan/Methanol 20:1) gereinigt. Es wurden 97 mg (0.12 mmol, 43 %) eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

**Smp:** 125 – 127 °C. **R<sub>f</sub>**(Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.28.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 0.89 – 0.95 (m, 6H), 1.33 – 1.40 (m, 8H), 1.44 – 1.53 (m, 4H), 1.74 – 1.80 (m, 4H), 3.97 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.48 Hz, 4H), 6.49 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.56 Hz, 2H), 6.88 – 6.94 (m, 4H), 7.16 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.61 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.20 Hz, 2H), 7.35 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.16 Hz, 2H), 7.42 – 7.47 (m, 4H), 7.48 – 7.52 (m, 2H), 7.66 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.00 Hz, 1H), 7.91 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.01 Hz, 1H), 8.00 – 8.04 (m, 2H), 8.39 (s, 1H).

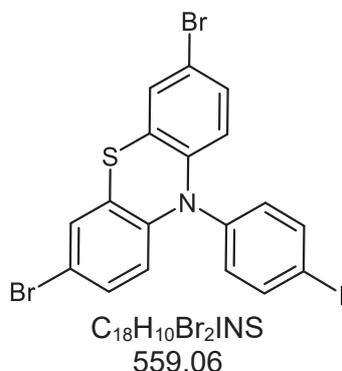
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 68.6 (CH<sub>2</sub>), 101.0 (C<sub>quart</sub>), 115.5 (CH), 116.7 (C<sub>quart</sub>), 118.8 (CH), 123.6 (C<sub>quart</sub>), 125.5 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 127.1 (C<sub>quart</sub>), 128.1 (CH), 129.5 (CH), 130.3 (CH), 132.8 (C<sub>quart</sub>), 132.9 (C<sub>quart</sub>), 136.8 (C<sub>quart</sub>), 137.0 (C<sub>quart</sub>), 140.0 (CH), 143.0 (C<sub>quart</sub>), 143.9 (C<sub>quart</sub>), 146.6 (CH), 153.2 (C<sub>quart</sub>), 159.9 (C<sub>quart</sub>).

**MS(ESI-HRMS)** *m/z* ber. für C<sub>50</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 804.3050, gef.: 804.3045 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3032 (w), 3024 (w), 2951 (w), 2926 (w), 2857 (w), 2222 (w), 1719 (w), 1686 (w), 1607 (m), 1570 (s), 1516 (w), 1491 (m), 1464 (s), 1439 (m), 1412 (s), 1385 (m), 1356 (w), 1307 (m), 1283 (m), 1256 (s), 1236 (s), 1221 (s), 1198 (s), 1175 (s), 1111 (w), 1061 (m), 1047 (w),

1017 (m), 936 (w), 922 (w), 882 (w), 802 (s), 762 (m), 745 (w), 729 (m), 718 (w), 698 (w), 677 (w), 640 (m), 631 (m).

#### 6.6.10 Synthese von 3,7-Dibrom-10-(4-iodphenyl)-10H-phenothiazin (**23b**)



In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre in 20 mL trockenem THF 2.179 g (5.430 mmol, 1.000 Äq.) 10-(4-Iodphenyl)-10H-phenothiazin (**23a**) gelöst. Es wurde 1.933 g (10.86 mmol, 2.000 Äq.) N-Bromsuccinimid in einer Portion hinzugegeben und 17 h lang bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde mit einer gesättigten Natriumsulfidlösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/ Dichlormethan 20:1 → 10:1) gereinigt. Es wurde 3.023 g (5.410 mmol, 99 %) von **23b** als blassgelbes Pulver erhalten.

**Smp:** 234 – 235 °C. **R<sub>f</sub>**(*n*-Hexan) = 0.52.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 6.06 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.80 Hz, 2H), 7.11 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.81 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.34 Hz, 2H), 7.20 – 7.27 (m, 2H), 7.31 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.31 Hz 2H), 7.97 – 8.05 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 99.6 (C<sub>quart</sub>), 114.5 (C<sub>quart</sub>), 117.9 (CH), 121.4 (C<sub>quart</sub>), 128.6 (CH), 130.2 (CH), 132.5 (CH), 139.5 (C<sub>quart</sub>), 140.3 (CH), 142.3 (C<sub>quart</sub>).

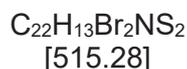
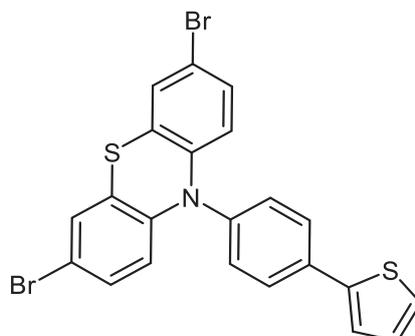
**MS(EI) *m/z*:** 561 ([<sup>279</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 10), 559 ([<sup>79</sup>Br<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 21), 557 ([<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 9), 513 (14), 511 (13), 487 (13), 485 (26), 483 (18), 482 (21), 481 ([<sup>81</sup>Br-M – Br]<sup>+</sup>, 100), 480 (26), 479 ([<sup>79</sup>Br-M – Br]<sup>+</sup>, 97), 430 ([<sup>279</sup>Br-M – I]<sup>+</sup>, 6), 432 ([<sup>79</sup>Br<sup>81</sup>Br-M – I]<sup>+</sup>, 13), 434 ([<sup>81</sup>Br-M – I]<sup>+</sup>, 8), 401 ([<sup>13</sup>C-M – 2Br]<sup>+</sup>, 25), 400 ([M – 2Br]<sup>+</sup>, 90), 356 (11), 354 ([M – Br]<sup>+</sup>, 18), 278 ([<sup>81</sup>Br-M – C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br]<sup>+</sup>, 24), 276 ([<sup>79</sup>Br-M – C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br]<sup>+</sup>, 23), 274 ([<sup>13</sup>C-M – Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 18), 273 ([M – Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 74), 272 ([M – Br<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 43), 271 (30), 241 (43), 239 (17), 228 (13), 197 (42), 176 (12), 163 (11), 153 (16), 137 (44), 136 (21), 76 (21).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3076 (w), 3053 (w), 1877 (w), 1477 (m), 1452 (s), 1416 (w), 1406 (w), 1379 (w), 1364 (w), 1304 (s), 1269 (m), 1258 (m), 1242 (m), 1188 (w), 1148 (w), 1117 (w), 1094 (m), 1084 (w), 1053 (w), 1011 (m), 941 (w), 922 (w), 866 (m), 826 (s), 810 (s), 781 (w), 764 (w),

710 (m), 698 (w).

**Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>INS [559.1]:** C 38.67, H 1.80, N 2.51, S 5.73; gef.: C 38.67, H 1.69, N 2.49, S 5.86.

### 6.6.11 Synthese von 3,7-Dibrom-10-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)-10H-phenothiazin (23c)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre in 20 mL trockenem THF 178 mg (2.12 mmol, 1.00 Äq.) Thiophen gelöst und anschließend auf -78 °C abgekühlt. Dann wurden 1.33 mL (2.12 mmol, 1.00 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft. Es wurde 2 h lang bei -78 °C gerührt. Währenddessen wurden 1.12 g (5.00 mmol) Zinkdibromid 2 h lang bei 120 °C im Hochvakuum getrocknet, welches daraufhin erst auf 20 °C abgekühlt, dann in 5.00 mL trockenem THF gelöst wurde. Es wurden 2.54 mL (2.54 mmol, 1.20 Äq., 1 M in THF) dieser Zinkdibromid-Lösung bei -78 °C zur Reaktionsmischung hinzugegeben und 30 min lang bei 20 °C weitergerührt. Anschließend wurden 74.0 mg (640 µmol, 3 mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium und 1.19 g (2.12 mmol, 1.00 Äq.) 3,7-Dibrom-10-(4-iodophenyl)-10H-phenothiazin (**23b**) hinzugegeben und 20 h lang bei 20 °C weitergerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/ Dichlormethan 30:1 → 10:1) gereinigt. Es wurden 795 mg (1.54 mmol, 73 %) eines blaugelben Pulvers erhalten.

**Smp:** 203 – 205 °C. **R<sub>f</sub>**(*n*-Hexan/Dichlormethan 30:1) = 0.43.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 6.15 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.80 Hz, 2H), 6.98 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.79 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.31 Hz, 2H), 7.13 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.11 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.62 Hz, 1H), 7.18 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.31 Hz, 2H), 7.38 – 7.44 (m, 2H), 7.46 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.11 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.13 Hz, 1H), 7.52 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.64 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.16 Hz, 1H), 7.90 – 7.97 (m, 2H).

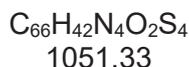
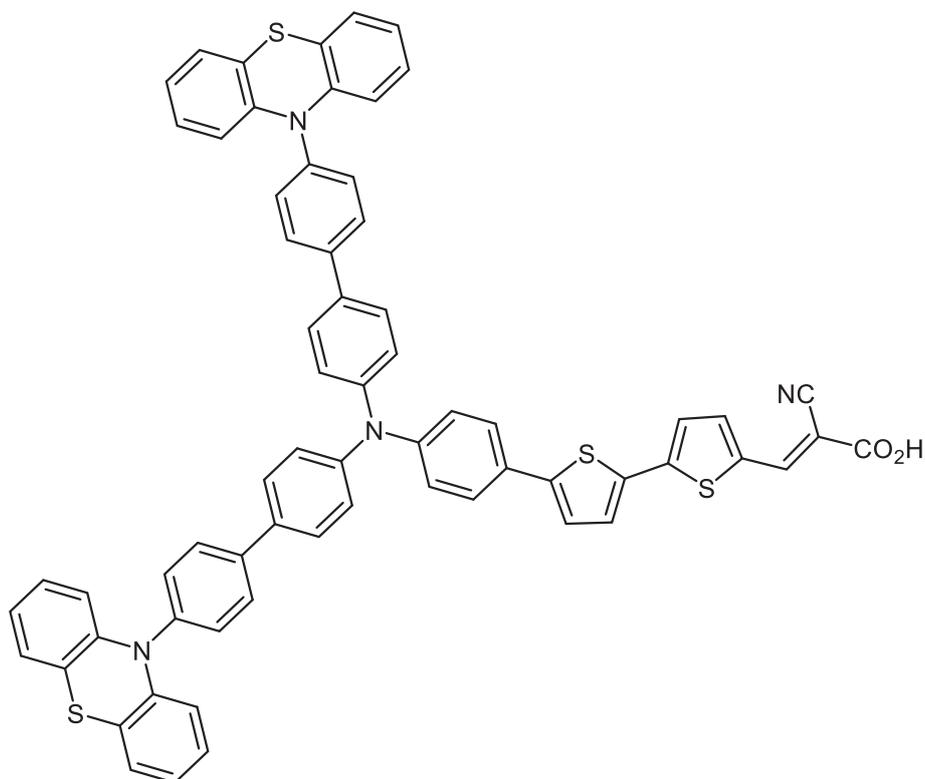
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 115.5 (C<sub>quart</sub>), 118.3 (CH), 122.6 (C<sub>quart</sub>), 125.1 (CH), 126.7 (CH), 129.09 (CH), 129.13 (CH), 129.6 (CH), 130.7 (CH), 132.1 (CH), 136.1 (C<sub>quart</sub>), 140.2 (C<sub>quart</sub>), 143.8 (C<sub>quart</sub>), 144.1 (C<sub>quart</sub>).

**MS(ESI) *m/z*:** 517.3 ([<sup>281</sup>Br-M]<sup>+</sup>), 515.3 ([<sup>79</sup>Br<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>), 513.3 ([<sup>279</sup>Br-M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1533 (w), 1497 (w), 1477 (w), 1456 (s), 1431 (w), 1404 (w), 1391 (w), 1379 (w), 1298 (m), 1269 (w), 1258 (m), 1240 (m), 1213 (w), 1192 (w), 1148 (w), 1128 (w), 1099 (w), 1082 (w), 1047 (w), 1020 (w), 959 (w), 878 (w), 853 (w), 839 (m), 827 (w), 804 (s), 766 (w), 746 (w), 723 (m), 694 (s), 669 (w).

**Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NS<sub>2</sub> [515.3]:** C 51.28, H 2.54, N 2.72, S 12.44; gef.: C 51.30, H 2.43, N 2.79, S 12.70.

### 6.6.12 Ein-Topf-Synthese von (*E*)-3-(5'-(4-(Bis(4'-(10*H*-phenothiazin-10-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)phenyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2-cyanoacrylsäure (**22f**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 412 mg (0.850 mmol, 1.00 Äq.) 4-Brom-*N*-(4-bromphenyl)-*N*-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)anilin (**4j**), 716 mg (1.79 mmol, 2.10 Äq.) 10-(4-Bromphenyl)-10*H*-phenothiazin (**24b**), 775 mg (5.10 mmol, 6.00 Äq.) Cäsiumfluorid, 25.0 mg (43.0  $\mu$ mol, 5 mol%) Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) und 35.0 mg (85.0  $\mu$ mol, 10 mol%) SPhos in 10.0 mL trockenem THF vorgelegt. Es wurde 16 h lang bei 70 °C gerührt. Daraufhin wurde auf -78 °C abgekühlt und 1.06 mL (1.70 mmol, 2.00 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft. Es wurde 2 h lang bei -78 °C gerührt. Dann wurden 0.190 mL (1.70 mmol, 2.00 Äq.) Trimethylborat hinzugegeben und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 278 mg (1.02 mmol, 1.20 Äq.) Methyl-(*E*)-3-(5-Bromthiophen-2-yl)-2-cyanoacrylat (**5a**) und 775 mg (5.10 mmol, 6.00 Äq.) Cäsiumfluorid zugegeben, wonach 25 h lang bei 70 °C gerührt wurde. Das

Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Dichlormethan 1:1 → 1:2) gereinigt. Der dabei erhaltene rote Feststoff wurde in 6.00 mL THF/Wasser (5:1) gelöst. Dann wurde 357 mg (8.50 mmol, 10.0 Äq.) Lithiumhydroxid Monohydrat zugegeben und 22 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert (pH < 3) und die wässrige Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (Dichlormethan → Dichlormethan/Methanol 10:1) gereinigt. Es wurden 7.00 mg (6.60 µmol, 1 %) von **22f** in Form eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

**Smp:** 223 – 226 °C. **R<sub>f</sub>**(Dichlormethan/Methanol 10:1) = 0.29.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 6.32 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.04 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.47 Hz, 4H), 6.79 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.33 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.54 Hz, 4H), 6.85 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.68 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.93 Hz, 4H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.25 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.87 Hz, 4H), 7.17 – 7.24 (m, 2H), 7.25 – 7.33 (m, 4H), 7.34 – 7.41 (m, 2H), 7.42 – 7.51 (m, 5H), 7.61 – 7.68 (m, 2H), 7.68 – 7.78 (m, 5H), 7.87 – 7.97 (m, 4H), 8.30 (s, 1H).

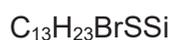
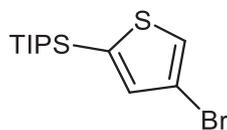
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 117.3 (CH), 121.7 (C<sub>quart</sub>), 123.5 (CH), 124.99 (CH), 125.03 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.75 (C<sub>quart</sub>), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 129.03 (CH), 129.07 (CH), 129.4 (C<sub>quart</sub>), 129.8 (CH), 132.0 (CH), 135.5 (C<sub>quart</sub>), 136.1 (C<sub>quart</sub>), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>), 146.64 (C<sub>quart</sub>), 146.68 (C<sub>quart</sub>), 148.0 (C<sub>quart</sub>), 146.6 (C<sub>quart</sub>); drei C<sub>quart</sub> sind nicht sichtbar und vermutlich wegen der großen Signalanzahl überlagert.

**MS(MALDI) *m/z*:** 1050.276 ([M]<sup>+</sup>).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3030 (w), 2359 (w), 1559 (s), 1489 (m), 1312 (m), 1287 (m), 1258 (m), 1227 (w), 1209 (w), 1153 (w), 1126 (w), 1080 (w), 1047 (w), 1007 (w), 918 (w), 820 (m), 793 (w), 702 (w), 664 (w), 611 (w).

## 6.7 Experimentelle Details der im Anhang aufgeführten Versuche

### 6.7.1 (4-Bromthiophen-2-yl)triisopropylsilan (4c)



[319.38]

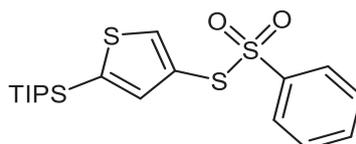
In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 7.420 mL (52.90 mmol, 1.050 Äq.) Diisopropylamin in 30.00 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 32.50 mL (52.00 mmol, 1.030 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft und 15 min lang bei 0 °C und danach 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt. In einem Schlenkrohr wurden unterdessen in 50.00 mL trockenem THF 8.165 g (50.08 mmol, 1.000 Äq.) 2-Bromthiophen (**4k**) unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Die Lithiumdiisopropylamid-Lösung wurde mit einer Spritze in die 2-Bromthiophen-Lösung überführt. Dann wurde 1.5 h lang bei -78 °C gerührt und im Anschluss 10.00 g (51.86 mmol, 1.040 Äq.) Chlor(triisopropyl)silan zugegeben. Es wurde erst 1 h lang bei -78 °C weitergerührt, dann über 1.5 h hinweg langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der Reaktionsmischung wurden etwa 100 mL gesättigte Natriumchloridlösung gegeben. Die organische Phase wurde viermal mit Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt ( $T_{\text{Bad}} = 185 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{Kopf}} = 143 \text{ °C}$ ,  $p = 0.38 \text{ mbar}$ ), wobei 9.620 g (30.35 mmol, 61 %) des Zwischenproduktes (5-Bromthiophen-2-yl)triisopropylsilan als gelbes Öl erhalten wurden.

In einem weiteren ausgeheizten Schlenkcolben wurden 4.660 mL (33.00 mmol, 2.000 Äq.) Diisopropylamin in 20.00 mL trockenem THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 20.63 mL (33.00 mmol, 2.000 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft und 15 min lang bei 0 °C und danach 15 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem auf -78 °C abgekühlt worden war, wurden 4.626 g (14.48 mmol, 1.000 Äq.) (5-Bromthiophen-2-yl)triisopropylsilan hinzugetropft und 1.75 h lang weitergerührt. Dabei wurde die Temperatur auf 0 °C angehoben. Abschließend wurde 1.5 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden nun 4.000 mL (98.61 mmol, 6.810 Äq.) Methanol zugegeben, einige min lang gerührt und mit etwa 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde viermal mit Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Dabei wurden 4.364 g (13.66 mmol,

94 %) des Produktes **4c** als farbloses Öl erhalten. Bei **4c** handelt es sich um eine bereits in der Literatur beschriebene Verbindung.<sup>[268]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.10 (d,  $^3J_{HH} = 7.27$  Hz, 18H), 1.24 – 1.38 (m, 4H), 7.14 (d,  $^4J_{HH} = 1.03$  Hz, 1H), 7.48 (d,  $^4J_{HH} = 1.03$  Hz, 1H).

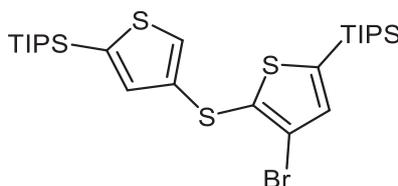
### 6.7.2 S-(5-(Triisopropylsilyl)thiophen-3-yl)benzolsulfonthiolat (**4d**)



[412.70]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem ausgeheizten Schlenkrohr in 16.0 mL trockenem Diethylether 1.66 g (5.19 mmol, 1.00 Äq.) (4-Bromthiophen-2-yl)triisopropylsilan (**4c**) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Es wurden 3.24 mL (5.19 mmol, 1.00 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft und 15 min lang bei -78 °C gerührt. Dann wurde 0.166 g (5.19 mmol, 1.00 Äq.) Schwefel zugegeben und über 30 min hinweg langsam auf 0 °C erwärmt. Dann wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Die trübe organische Phase wurde in Diethylether aufgenommen und dreimal mit 1 M wässriger Natriumcarbonat-Lösung extrahiert. Die vereinten wässrigen Phasen wurde dreimal mit Diethylether gewaschen. In einem offenen Erlenmeyerkolben wurden zu der wässrigen Phase unter Rühren 2.05 g (10.4 mmol, 1.20 Äq.) Kaliumhexacyanoferrat(III), gelöst in 20 mL Wasser, gegeben. Es wurde 1.75 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wonach etwa 50 mL gesättigte Natriumchloridlösung zugegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das rote Öl, das nach dem Einengen im Vakuum erhalten wurde, wurde in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Dann wurden 2.56 g (15.6 mmol, 3.00 Äq.) Natriumbenzolsulfinat und 2.64 g (10.4 mmol, 2.00 Äq.) Iod hinzugegeben und 1.5 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Sodann wurde mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 1.254 g (3.04 mmol, 59 %) von **4d** in Form eines braunen Öls erhalten.

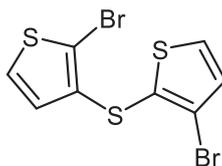
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.06 (d,  $^3J_{HH} = 7.24$  Hz, 18H), 1.20 – 1.35 (m, 3H), 7.05 (d,  $^4J_{HH} = 1.04$  Hz, 1H), 7.36 – 7.45 (m, 2H), 7.52 – 7.61 (m, 3H), 7.74 (d,  $^4J_{HH} = 1.06$  Hz, 1H).

**6.7.3 (4-Brom-5-((5-(triisopropylsilyl)thiophen-3-yl)thio)thiophen-2-yl)triisopropylsilan (3d-TIPS)**

[589.90]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben in 5.00 mL trockenem THF 340  $\mu\text{L}$  (2.55 mmol, 1.00 Äq.) Diisopropylamin gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es wurden 1.59 mL (2.55 mmol, 1.00 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft und erst 15 min lang bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und dann 5 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Die so hergestellte Lithiumdiisopropylamid-Lösung wurde zu einer Lösung aus 0.744 g (2.33 mmol, 1.00 Äq.) (4-Bromthiophen-2-yl)triisopropylsilan (**4c**) in 5.00 mL trockenem THF bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gegeben, die zuvor in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre präpariert und auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt worden war. Es wurde 1 h lang bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wurden 1.05 g (2.55 mmol, 1.10 Äq.) *S*-(5-(Triisopropylsilyl)thiophen-3-yl)benzolsulfonthiolat (**4d**) hinzugegeben und 40 min lang bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Es wurden etwa 30 mL Wasser zugegeben, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 0.912 g (1.55 mmol, 66 %) von **3d-TIPS** als blassgelber Feststoff erhalten.

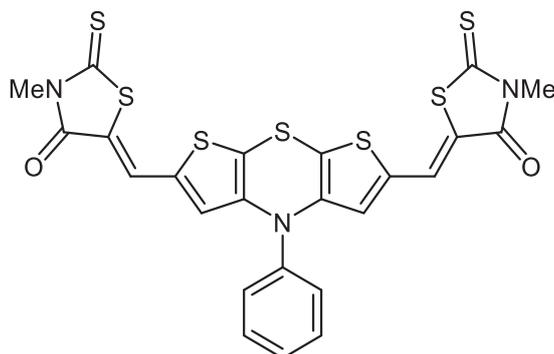
**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  1.08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.65\text{ Hz}$ , 18H), 1.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.65\text{ Hz}$ , 18H), 1.30 – 1.37 (m, 6H), 7.21 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.10\text{ Hz}$ , 1H), 7.26 (s, 1H), 7.87 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.08\text{ Hz}$ , 1H).

**6.7.4 2-Brom-3-((3-bromthiophen-2-yl)thio)thiophen (3d-Br)**

[356.11]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben in 3.00 mL trockenem THF 260  $\mu\text{L}$  (1.86 mmol, 1.20 Äq.) Diisopropylamin gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es wurden 1.16 mL (1.86 mmol, 1.20 Äq., 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugetropft und erst 10 min lang bei 0 °C und dann 5 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lithiumdiisopropylamid-Lösung wurde zu einer Lösung aus 912 mg (1.55 mmol, 1.00 Äq.) (4-Brom-5-((5-(triisopropylsilyl)thiophen-3-yl)thio)thiophen-2-yl)triisopropylsilan (**3d-TIPS**) in 1.50 mL trockenem THF bei 0 °C gegeben, die zuvor in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre präpariert und auf 0 °C abgekühlt worden war. Es wurde 1 h lang bei 0 °C gerührt und dann 771 mg (2.33 mmol, 1.50 Äq.) Tetrabrommethan zugegeben. Daraufhin wurde 1 h lang bei 0 °C gerührt. Schließlich wurden etwa 30 mL Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt der Bromierung wurde in 1.00 mL THF und 1.00 mL Methanol gelöst und 3.88 mL (3.88 mmol, 2.50 Äq., 1 M in THF) Tetrabutylammoniumfluorid wurden hinzugegeben. Es wurde 19 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 196 mg eines gelben Öls erhalten, das sich als nicht weiter trennbares Produktgemisch herausstellte.

**6.7.5 5,5'-((4-Phenyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(methanylyliden)) bis(3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on) (11c)**



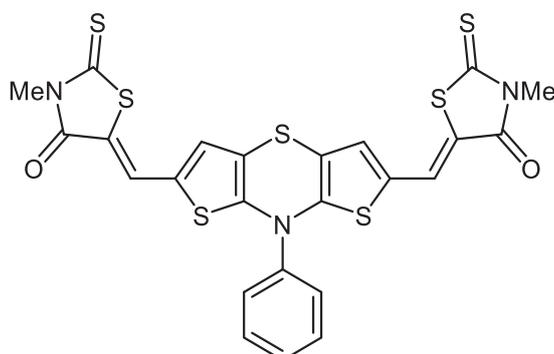
[601.82]

Das Rohprodukt wurde nach **AV7** (siehe Kapitel 6.5.1) ausgehend von 287 mg (1.00 mmol) **1a** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/ Ethylacetat 2:1 → Ethylacetat → Dichlormethan/Methanol 10:1) und durch anschließende Suspension in Ethanol und danach in Dichlormethan gereinigt. Es wurden 208 mg (0.35 mmol, 35 %) von **11c** in Form eines dunkelvioletten Feststoffes erhalten, dessen hinreichende Reinigung noch nicht abgeschlossen werden konnte.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 373 K): δ 3.38 (s, 6H), 6.60 (s, 2H), 7.44 – 7.51 (m, 2H), 7.77 – 7.81 (m, 2H), 8.10 (s, 2H).

**MS(MALDI-TOF) *m/z***: 600.922 ([M]<sup>+</sup>).

**6.7.6 5,5'-((8-Phenyl-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(methanylyliden)) bis(3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on) (11d)**



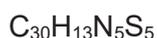
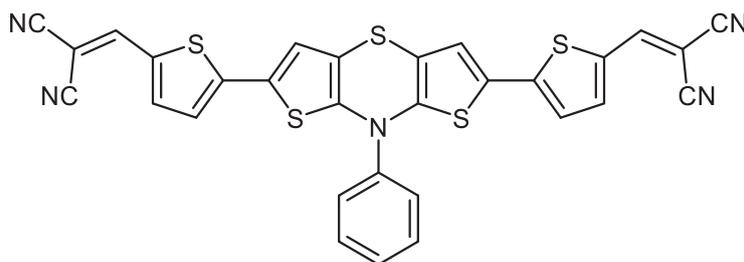
[601.82]

Das Rohprodukt wurde nach **AV7** (siehe Kapitel 6.5.1) ausgehend von 281 mg (0.980 mmol) **1c** synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/

Ethylacetat 2:1 → Ethylacetat → Dichlormethan/Methanol 10:1) gereinigt. Es wurden 77.0 mg (0.130 mmol, 13 %) von **11d** in Form eines dunkelvioletten Harzes erhalten, dessen hinreichende Reinigung noch nicht abgeschlossen werden konnte.

**MS(EI) *m/z***: 602 ( $[M]^+$ , 2), 472 (37), 382 (11), 381 (31), 371 (51), 280 (100), 147 (20), 77 (22).

#### 6.7.7 2,2'-((8-Phenyl-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(thiophen-5,2-diyl))bis(methanylyliden))dimalononitril (**11e**)



[603.77]

Zunächst wurde das Zwischenprodukt 8-Phenyl-2,6-di(thiophen-2-yl)-8*H*-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin nach **AV8** (siehe Kapitel 6.5.2) ausgehend von 162 mg (0.560 mmol) **1c** und 218 mg (1.34 mmol) 2-Bromthiophen (**4k**) synthetisiert und säulenchromatographisch an Kieselgel via Gradientenelution gereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1 mit 1 % Triethylamin → *n*-Hexan/Ethylacetat 5:1 mit 1 % Triethylamin). Es wurden 140 mg (0.31 mmol) des Zwischenproduktes erhalten und direkt nach **AV7** (siehe Kapitel 6.4.11) weiter umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des dabei erhaltenen Rohproduktes an Kieselgel via Gradientenelution (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1 → Ethylacetat) und Suspension in siedendem Ethylacetat wurden 89 mg (0.15 mmol, 26 %) von **11e** in Form eines dunkelblauen Feststoffes erhalten, dessen hinreichende Reinigung noch nicht abgeschlossen werden konnte.

**MS(MALDI-TOF) *m/z***: 602.970 ( $[M]^+$ ).





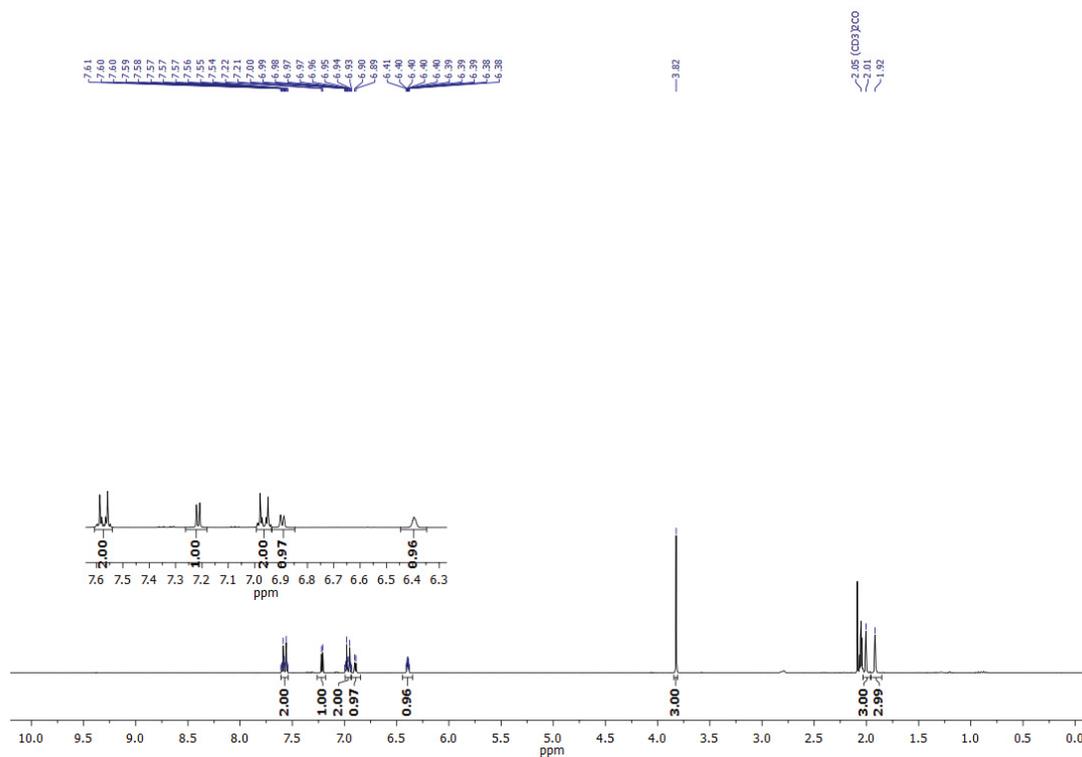


Abbildung 126.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Aceton- $d_6$ , 300 MHz,  $T = 298$  K) von **5i**.

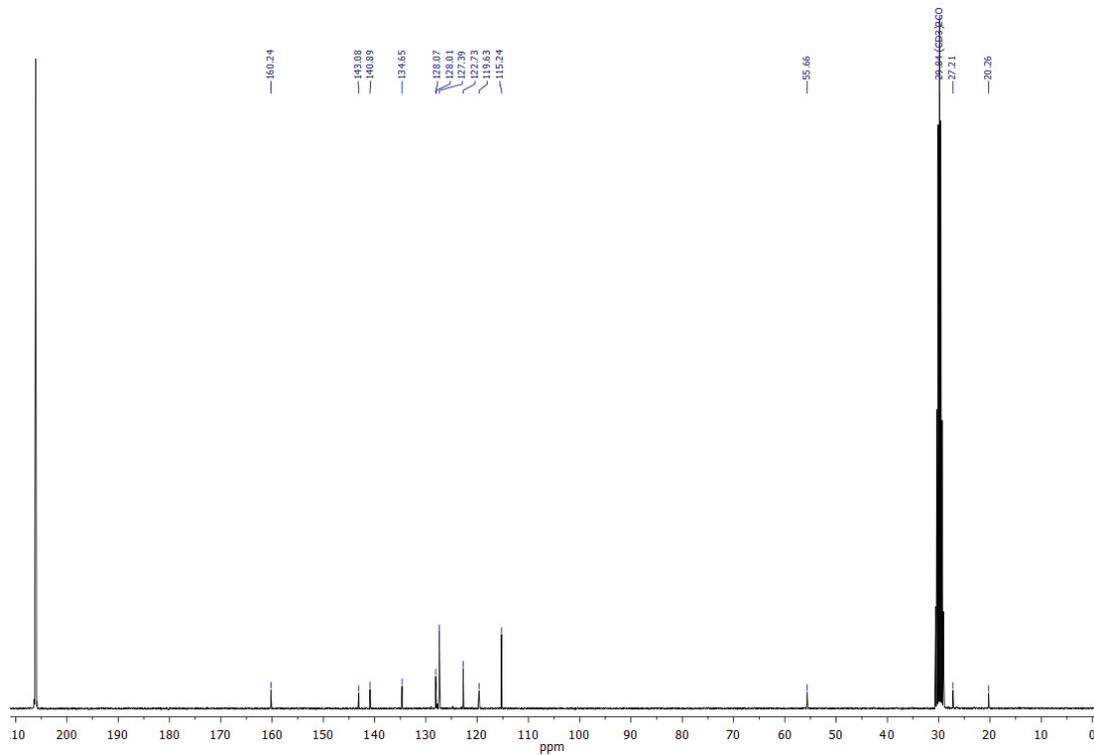


Abbildung 127.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Aceton- $d_6$ , 75 MHz,  $T = 298$  K) von **5i**.





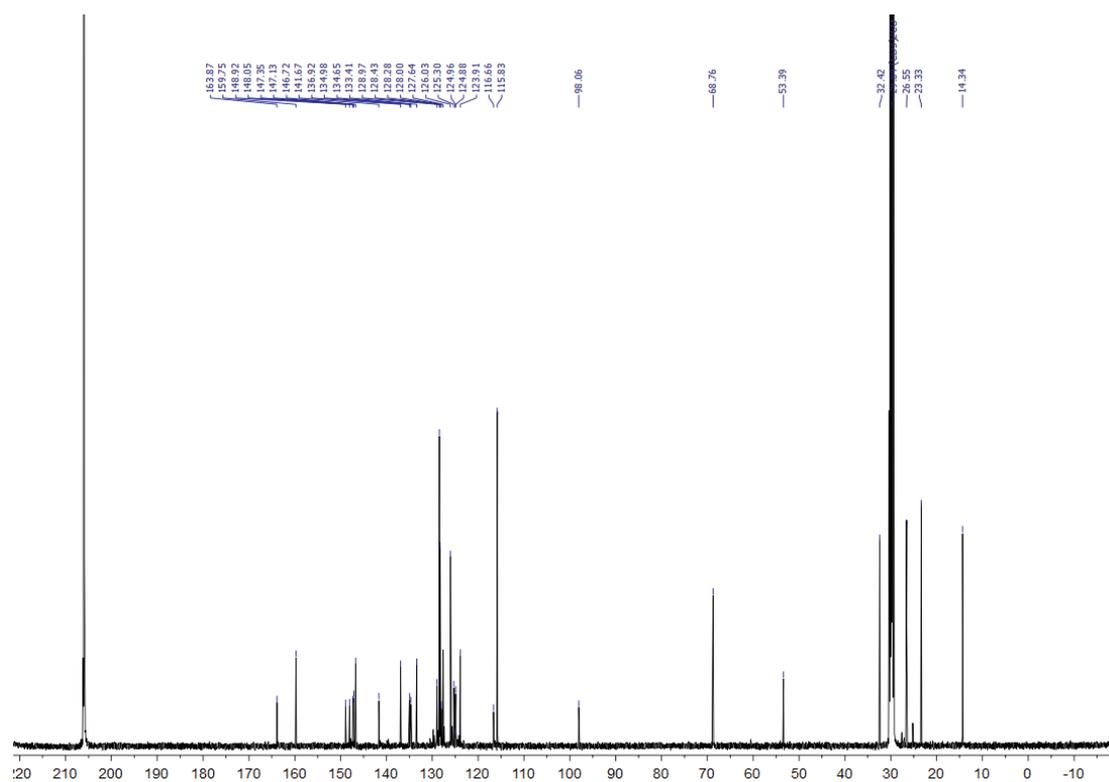


Abbildung 132.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Aceton- $\text{d}_6$ , 125 MHz,  $T = 298\text{ K}$ ) von **101**.

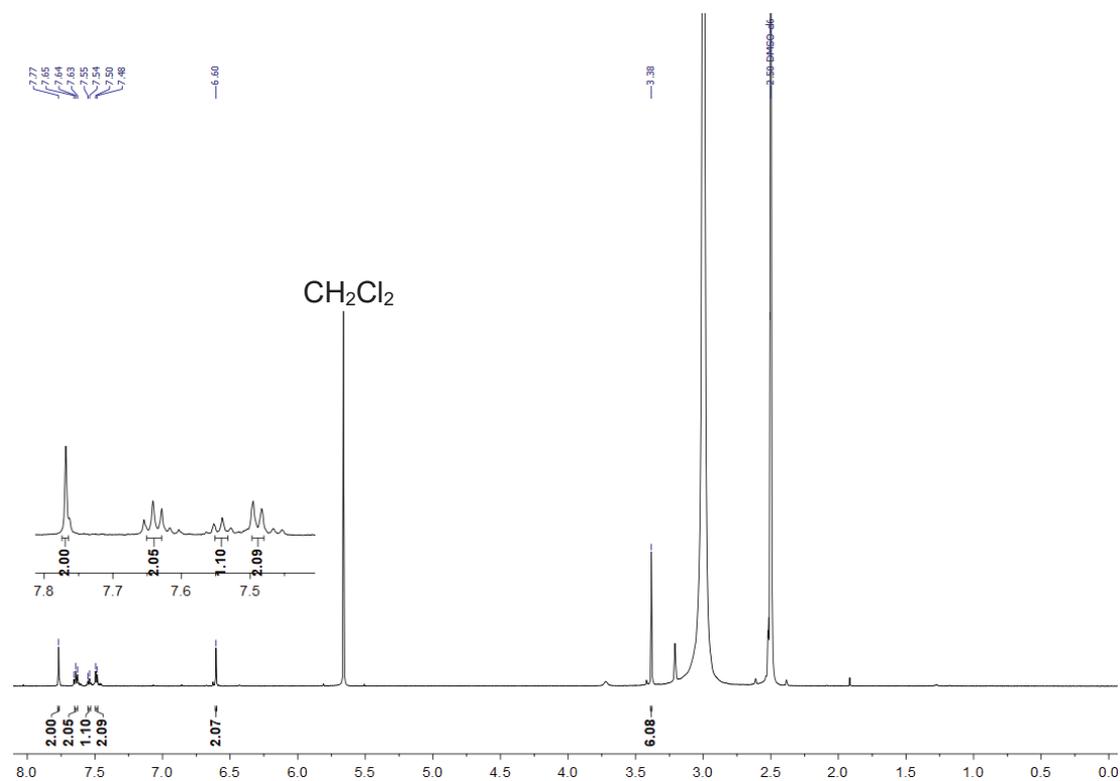
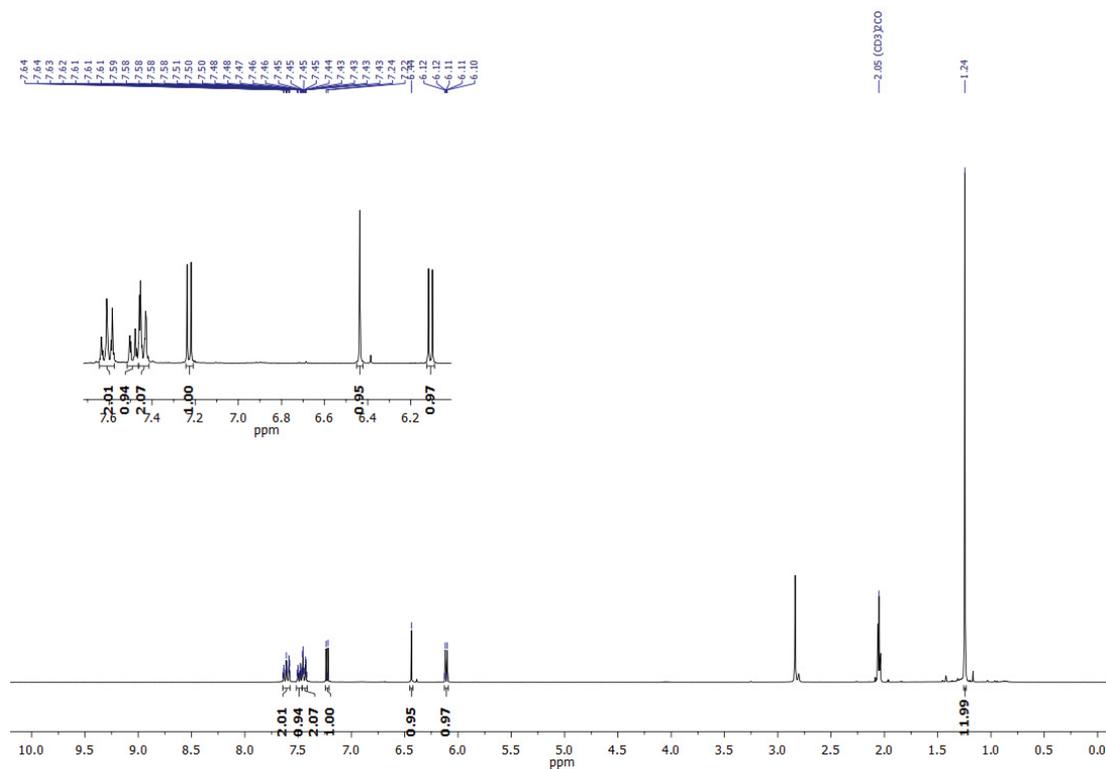
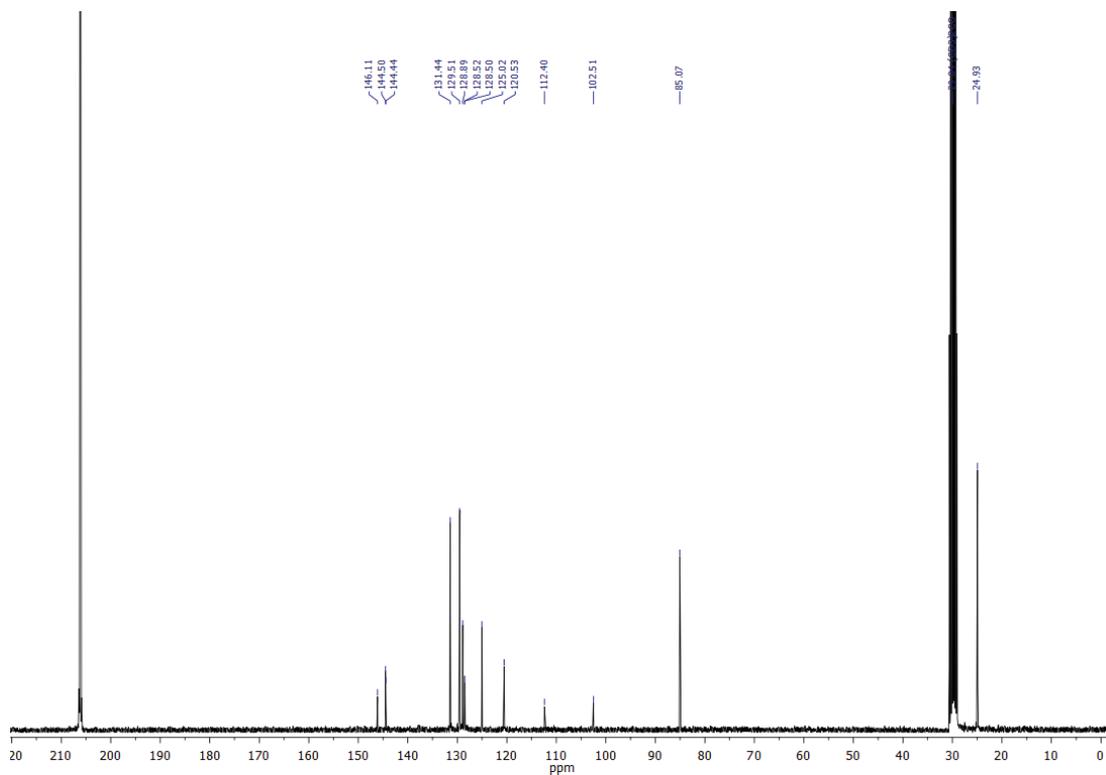
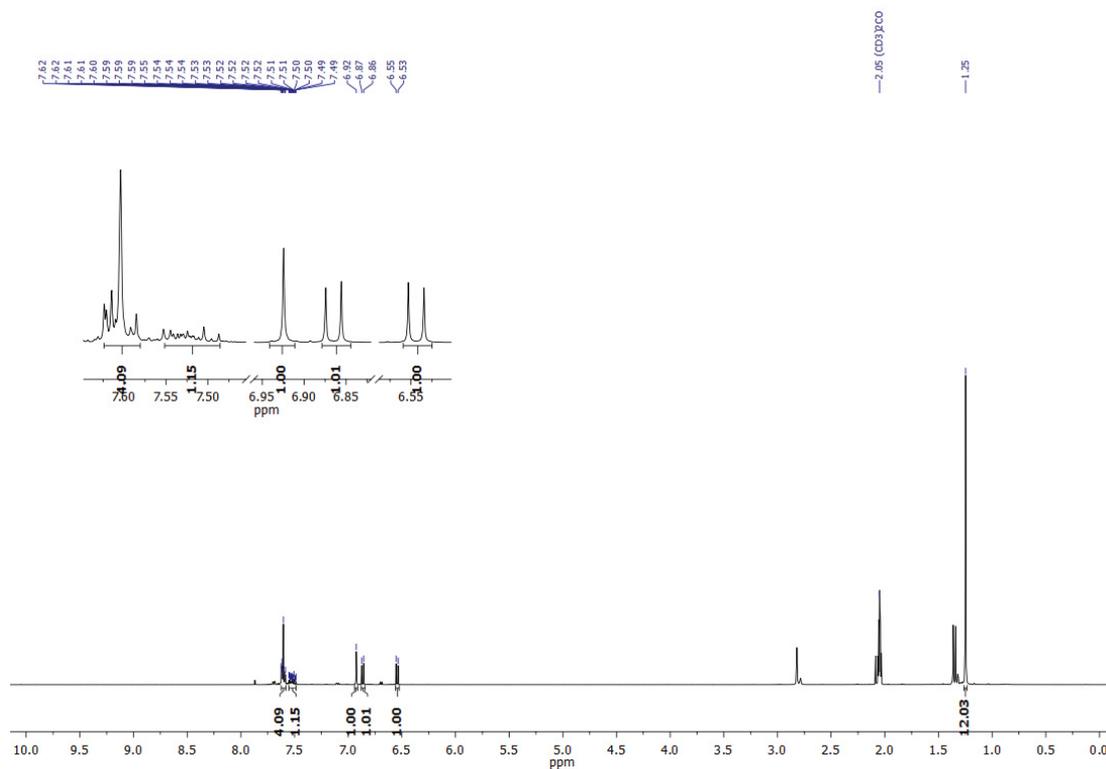
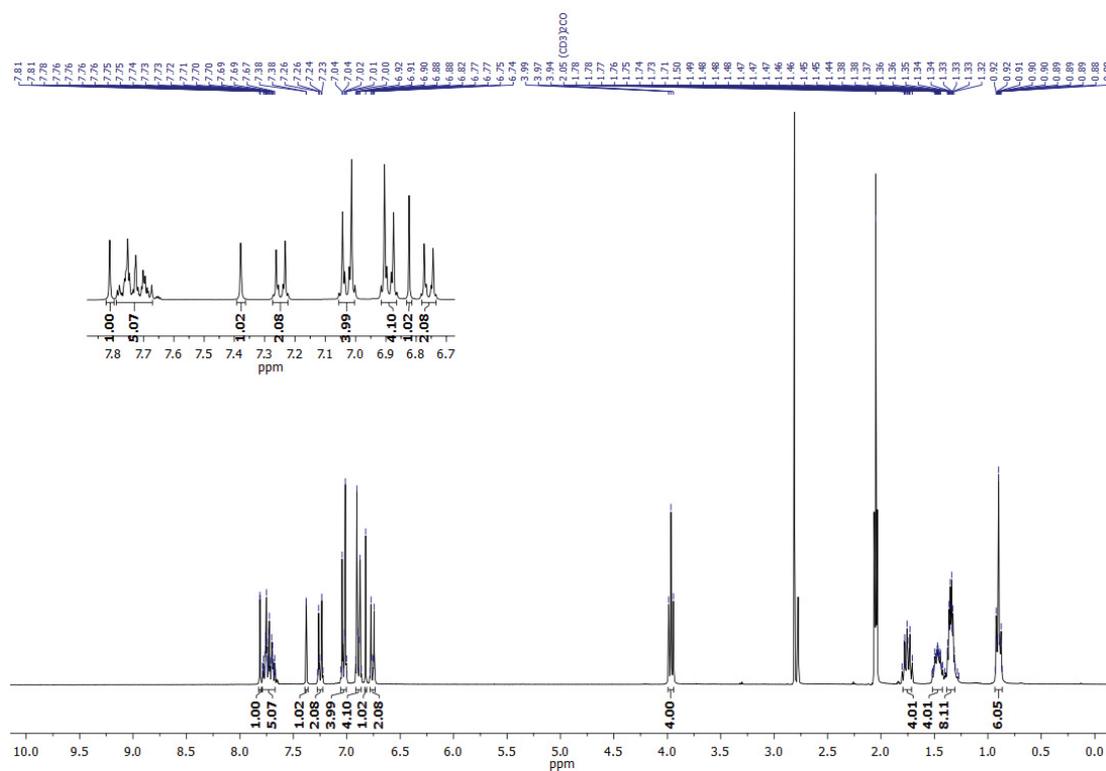


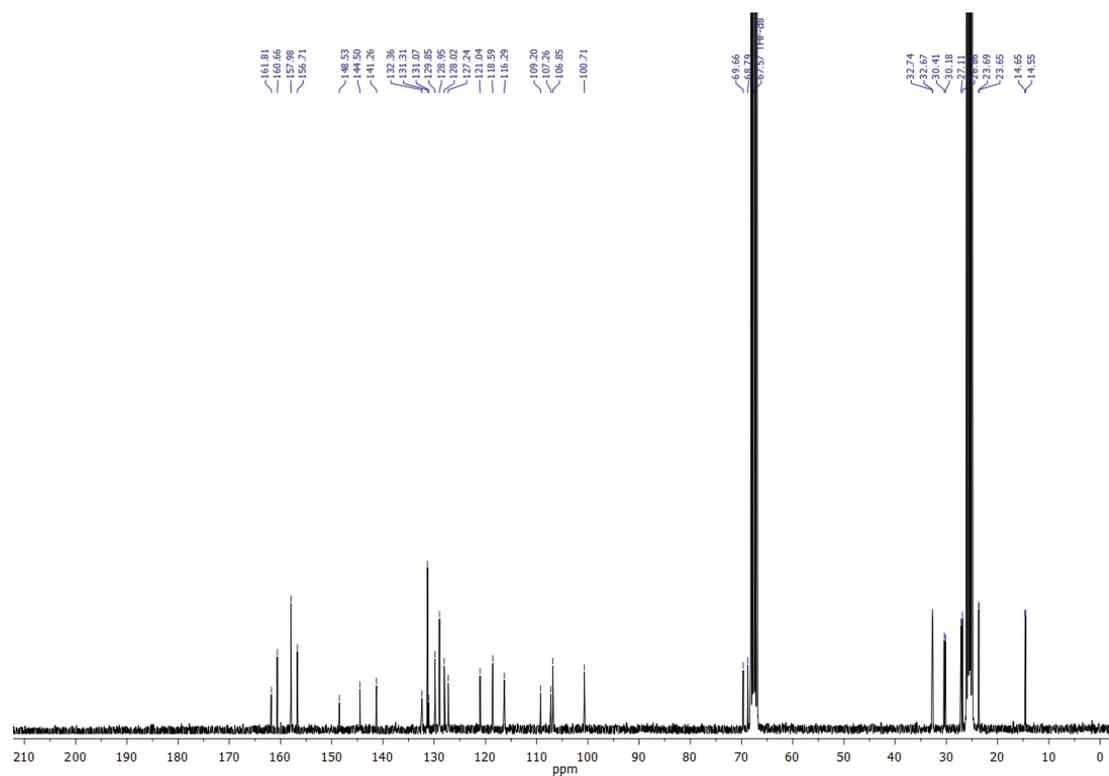
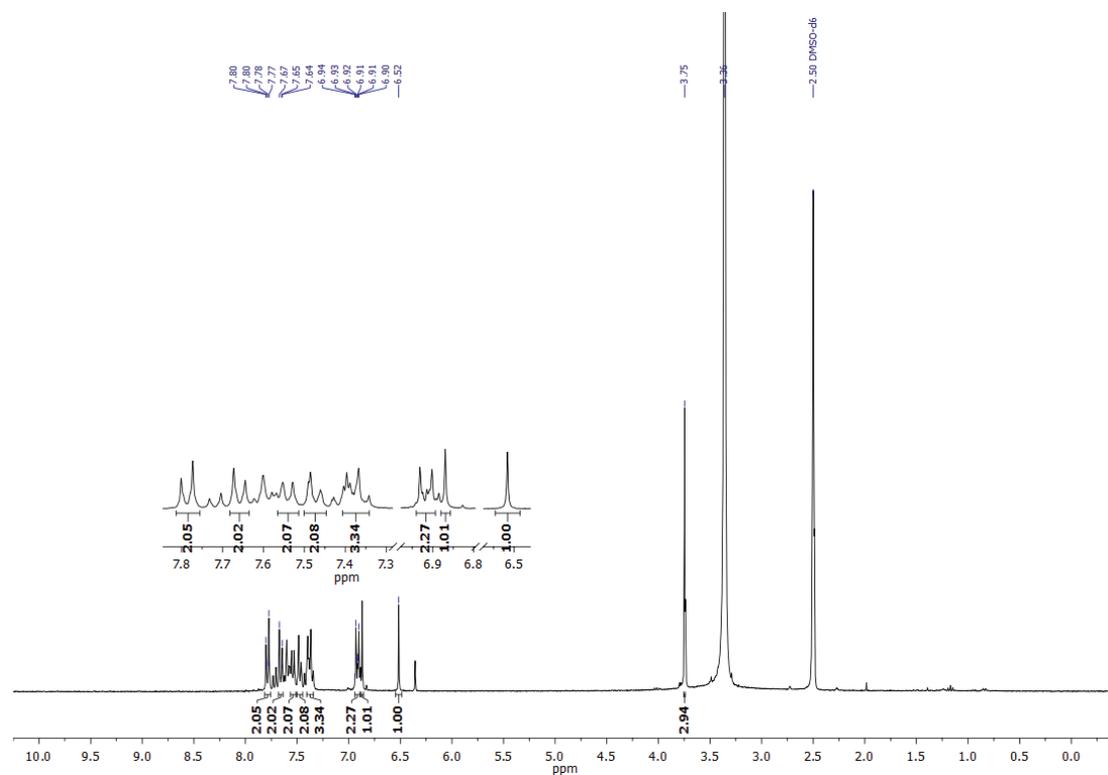
Abbildung 133.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $\text{d}_6$ , 600 MHz,  $T = 373\text{ K}$ ) von **11c**.

Abbildung 134. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, 300 MHz, T = 298 K) von **14a**.Abbildung 135. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, 75 MHz, T = 298 K) von **14a**.

Abbildung 136. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, 300 MHz, T = 298 K) von **14b**.Abbildung 137. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, 300 MHz, T = 298 K) von **15**.





Abbildung 142.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (THF- $d_8$ , 75 MHz,  $T = 298$  K) von **16b**.Abbildung 143.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 300 MHz,  $T = 298$  K) von **16c**.

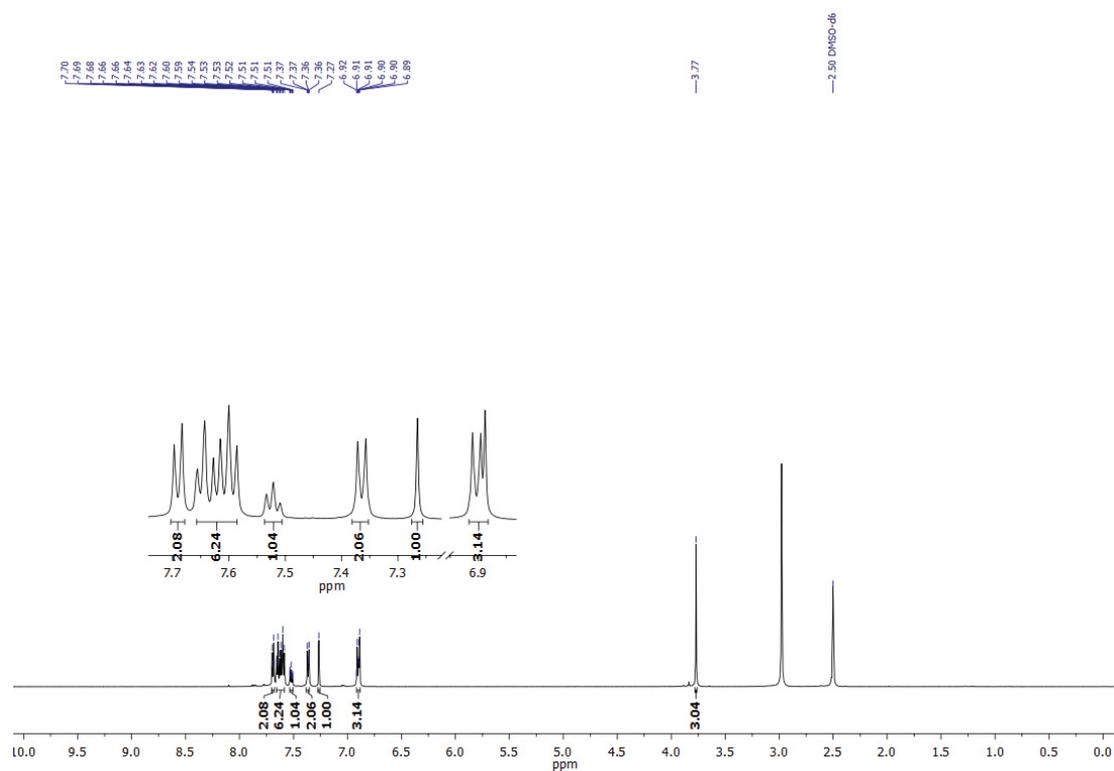


Abbildung 144.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 600 MHz,  $T = 373$  K) von **16d**.

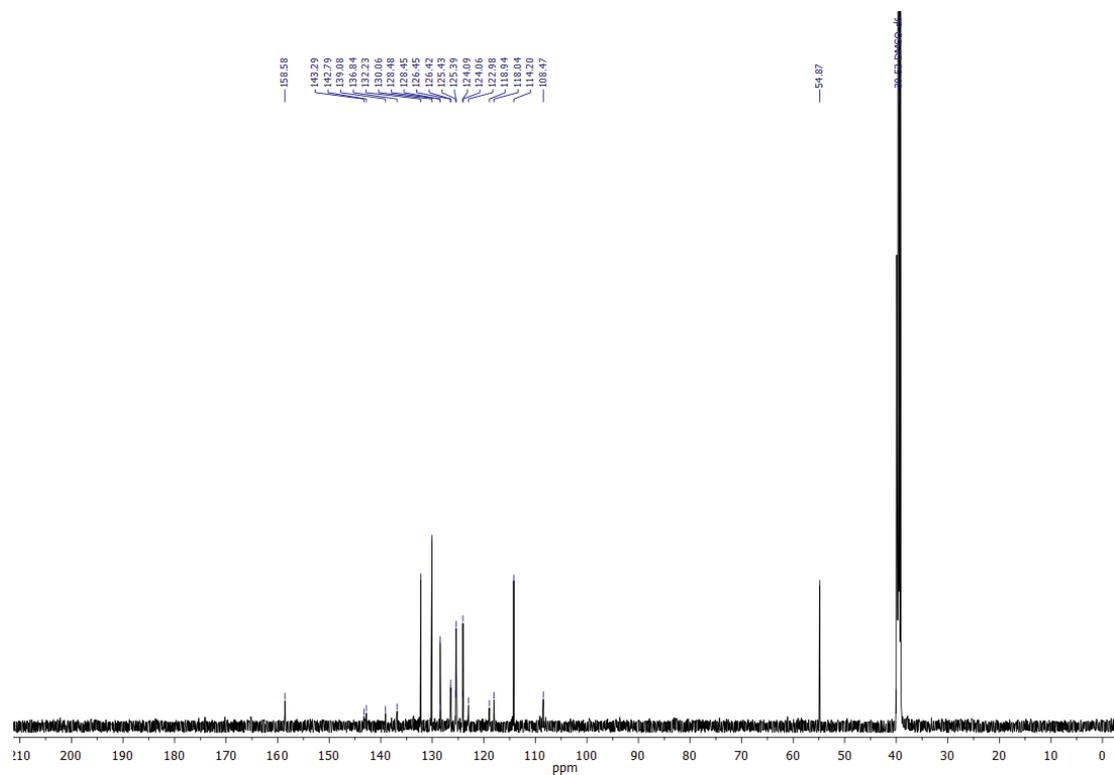


Abbildung 145.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (DMSO- $d_6$ , 150 MHz,  $T = 373$  K) von **16d**.

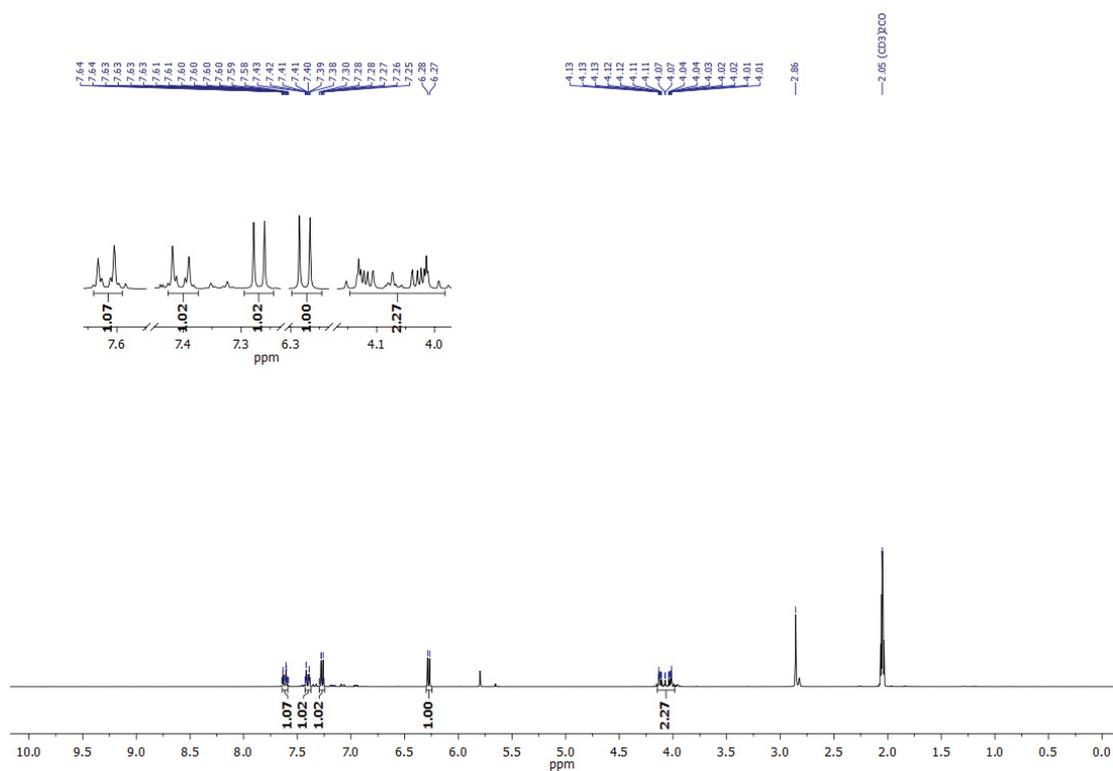


Abbildung 146. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, 300 MHz, T = 298 K) von **17a**.

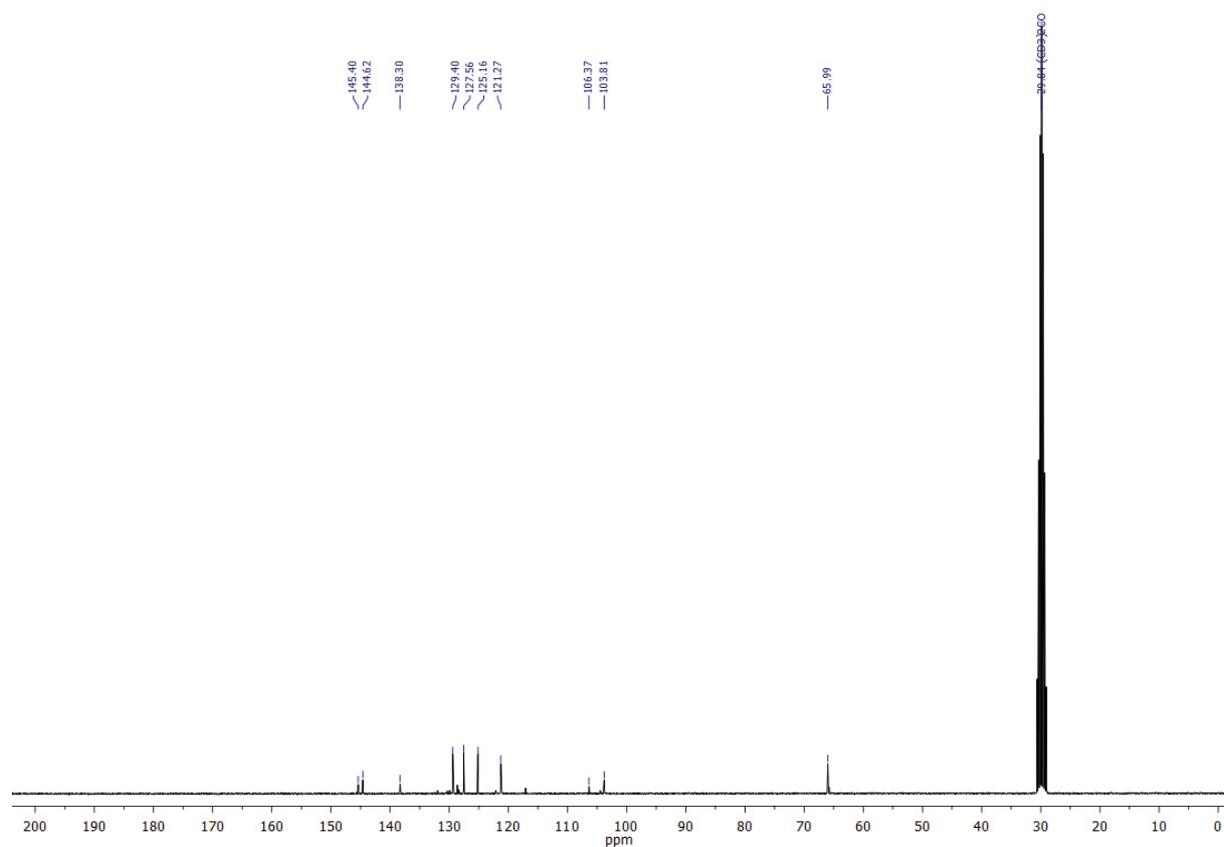


Abbildung 147. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, 75 MHz, T = 298 K) von **17a**.

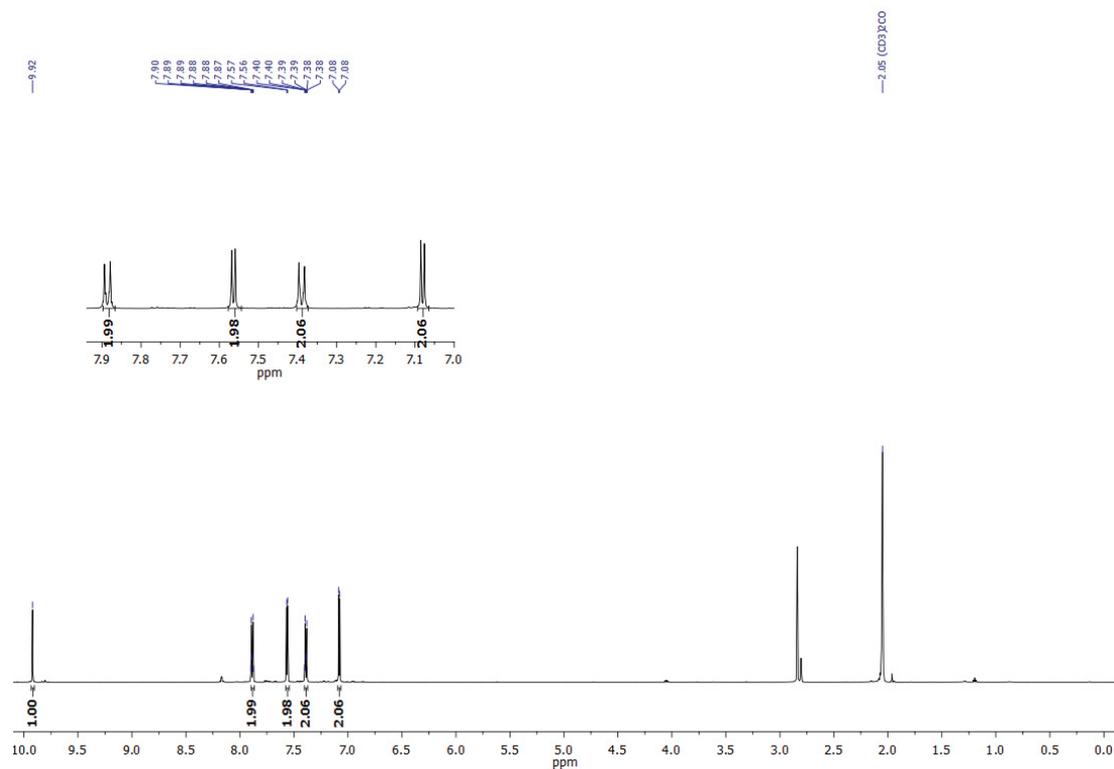


Abbildung 148. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, 600 MHz, T = 298 K) von **17b**.

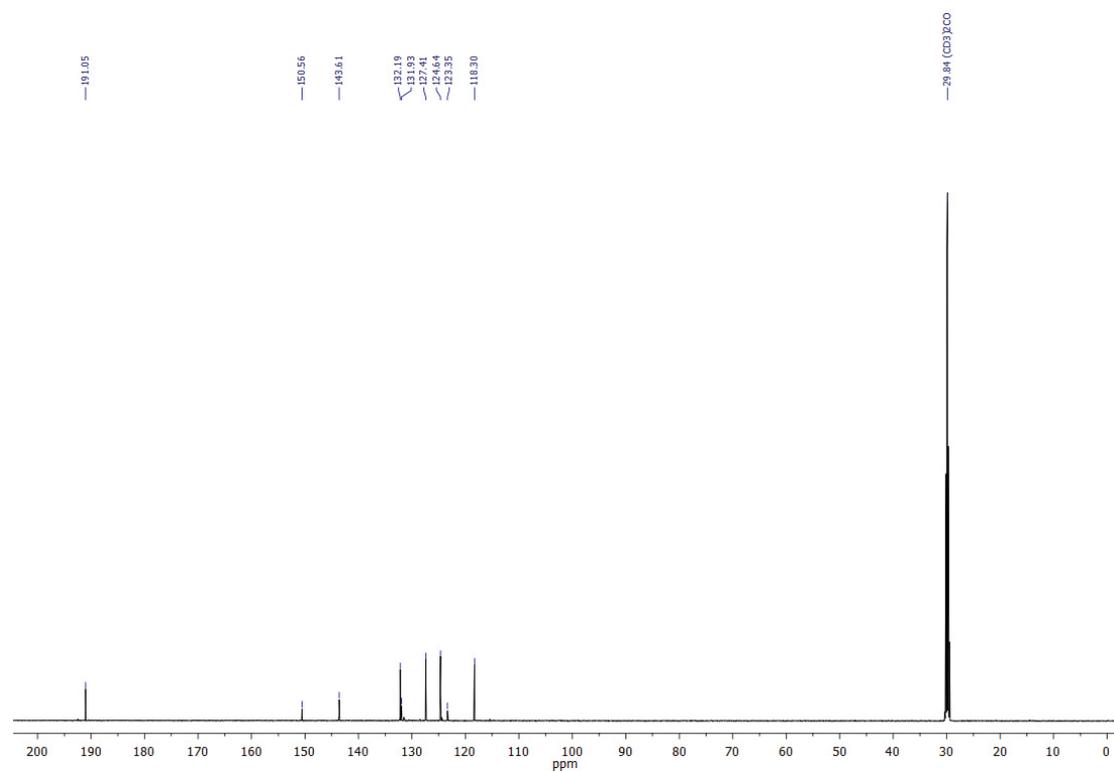


Abbildung 149. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, 150 MHz, T = 298 K) von **17b**.

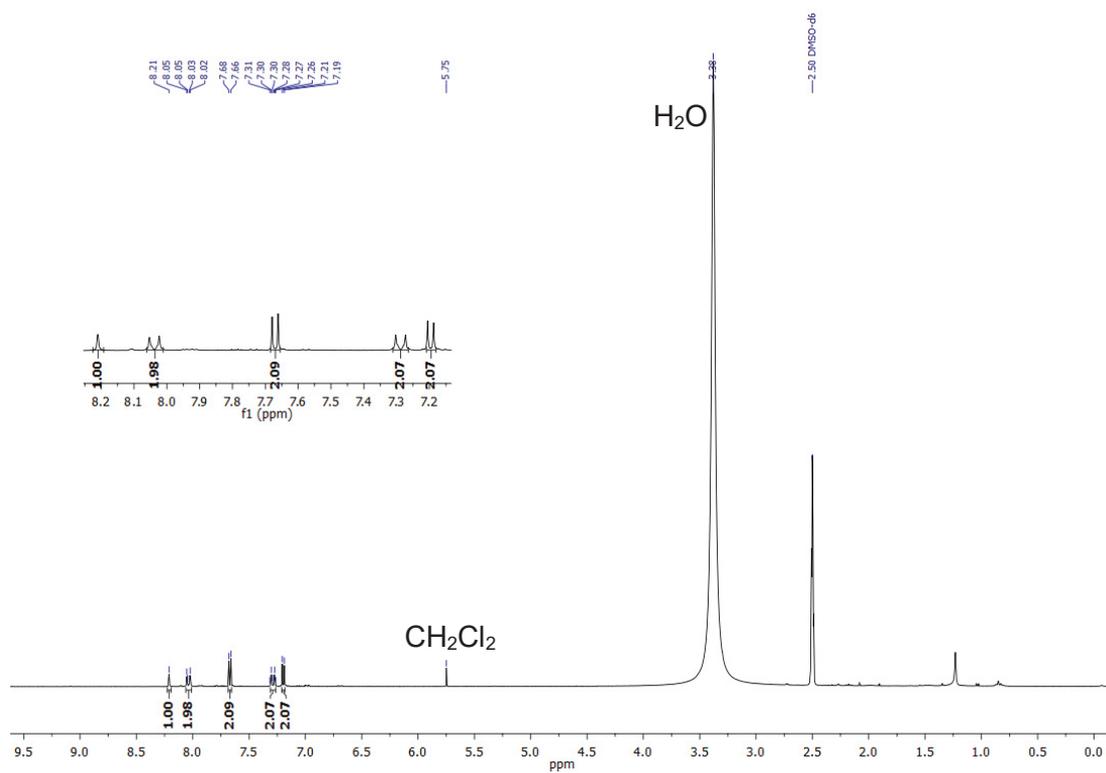


Abbildung 150. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz, *T* = 298 K) von **17c**.

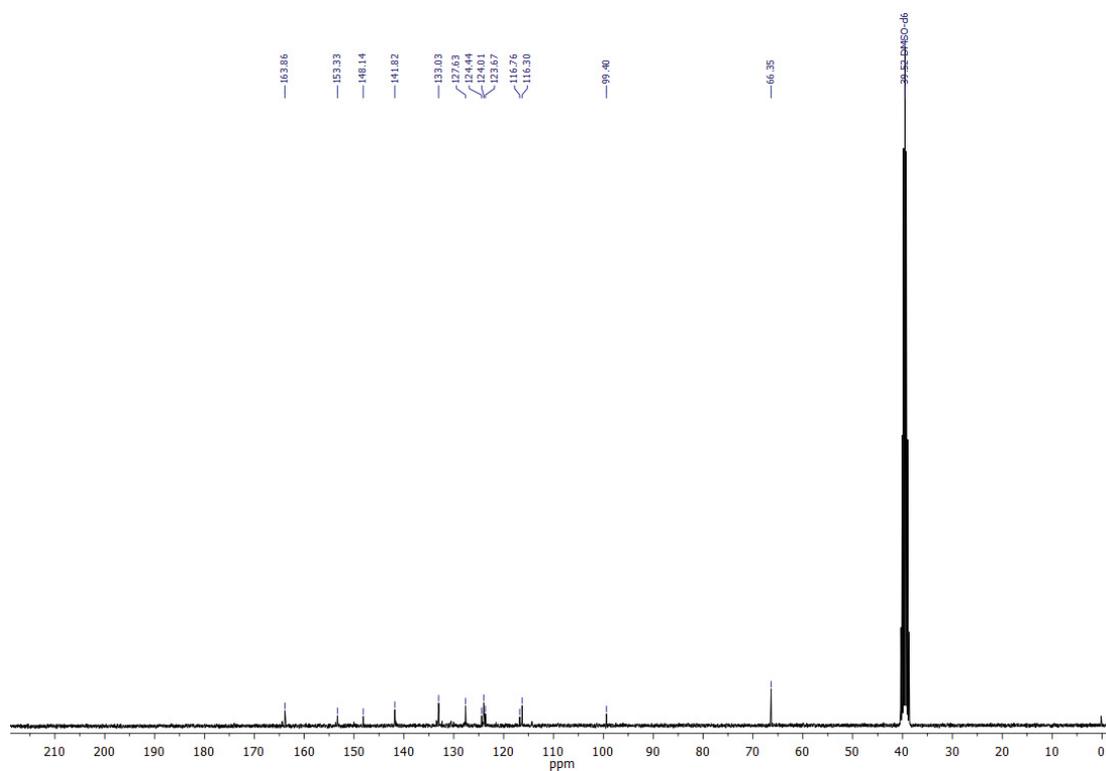
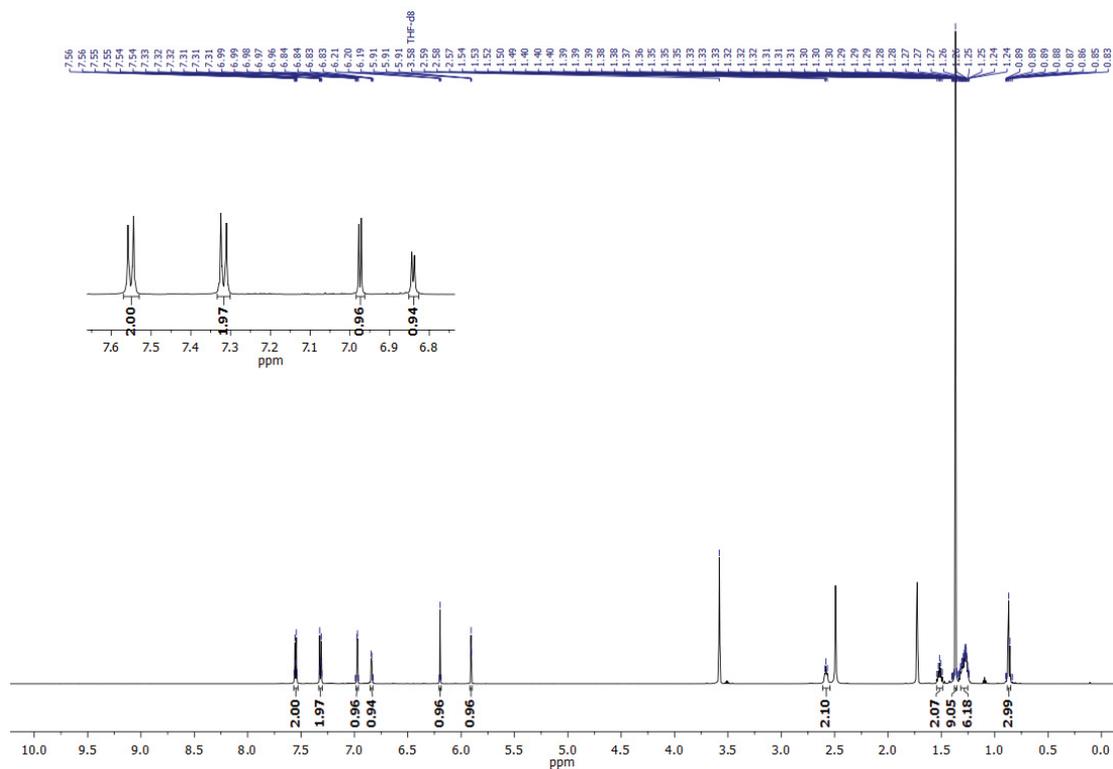
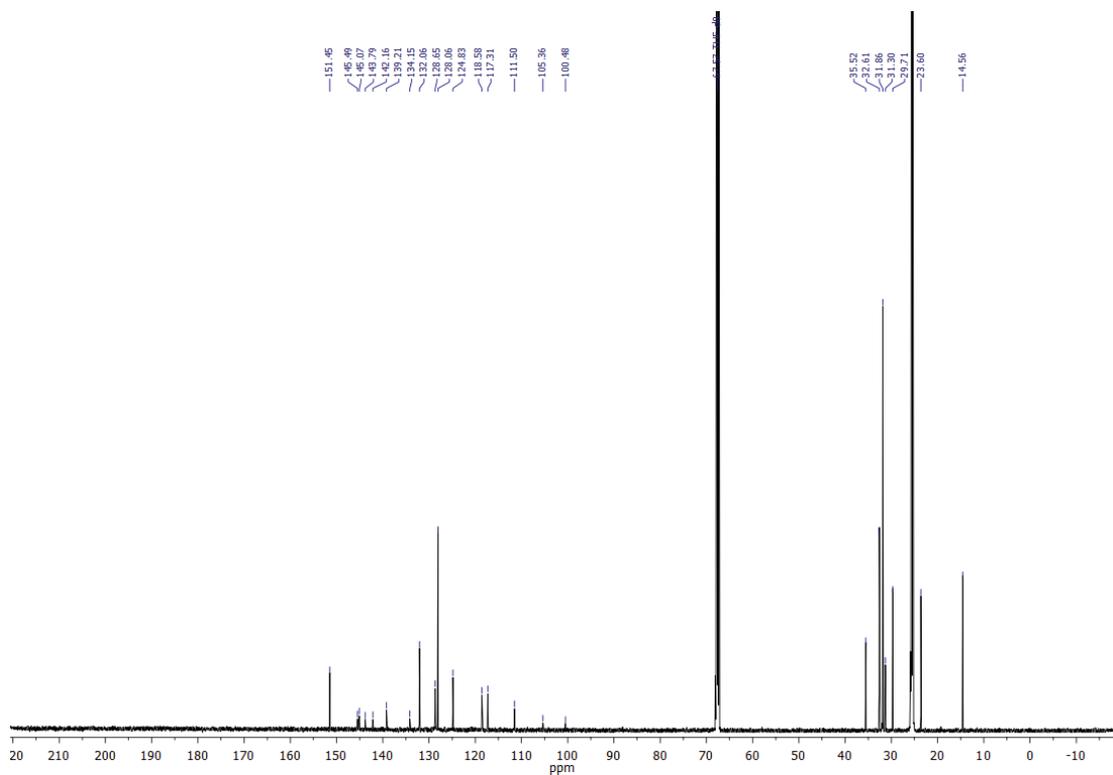


Abbildung 151. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz, *T* = 298 K) von **17c**.



Abbildung 154. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>, 600 MHz, T = 298 K) von **20b**.Abbildung 155. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>, 150 MHz, T = 298 K) von **20b**.



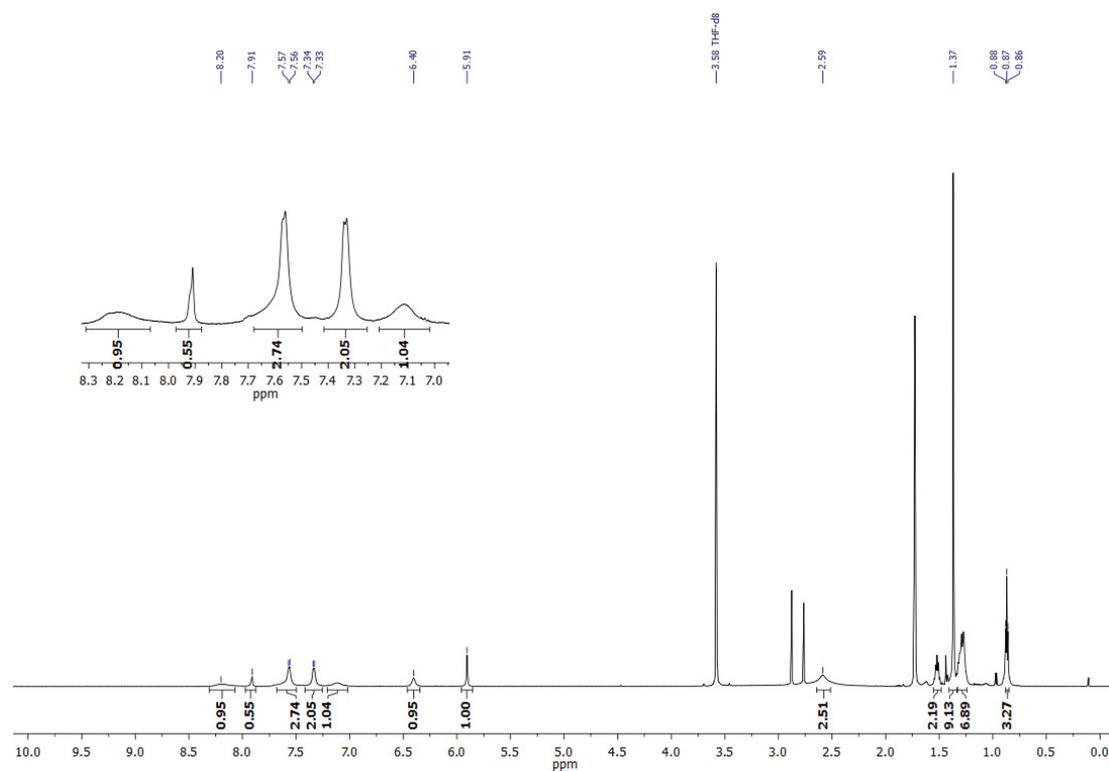


Abbildung 158.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (THF- $d_8$ , 600 MHz,  $T = 298$  K) von **20d**.

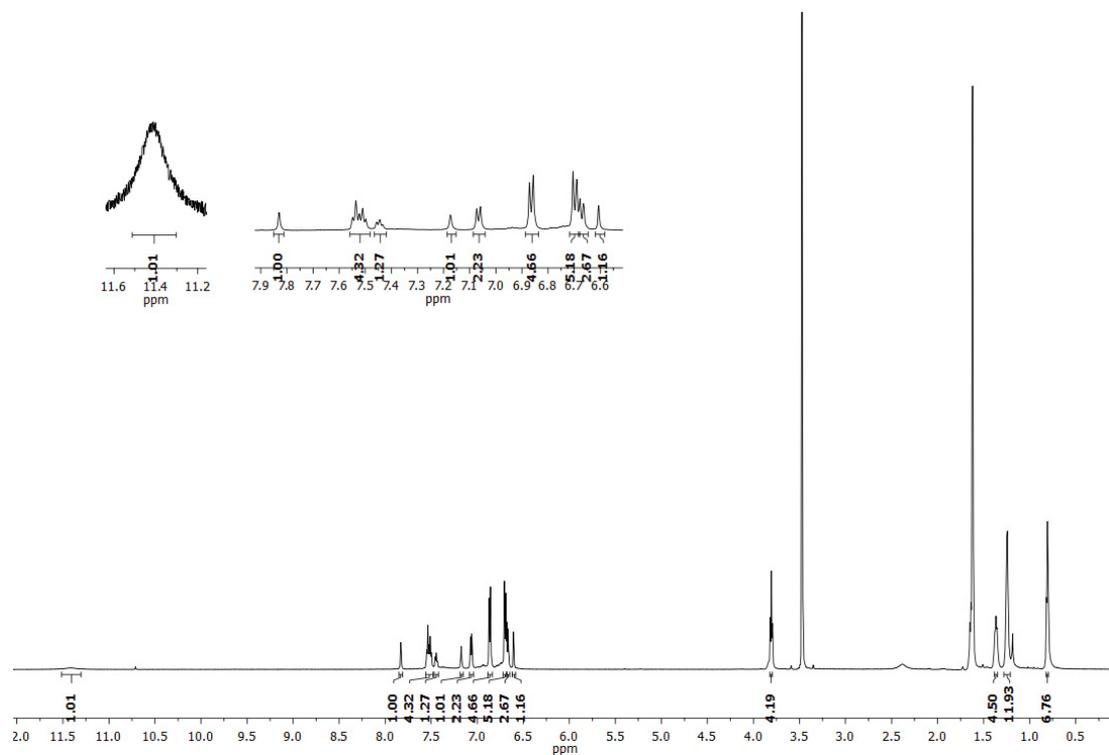
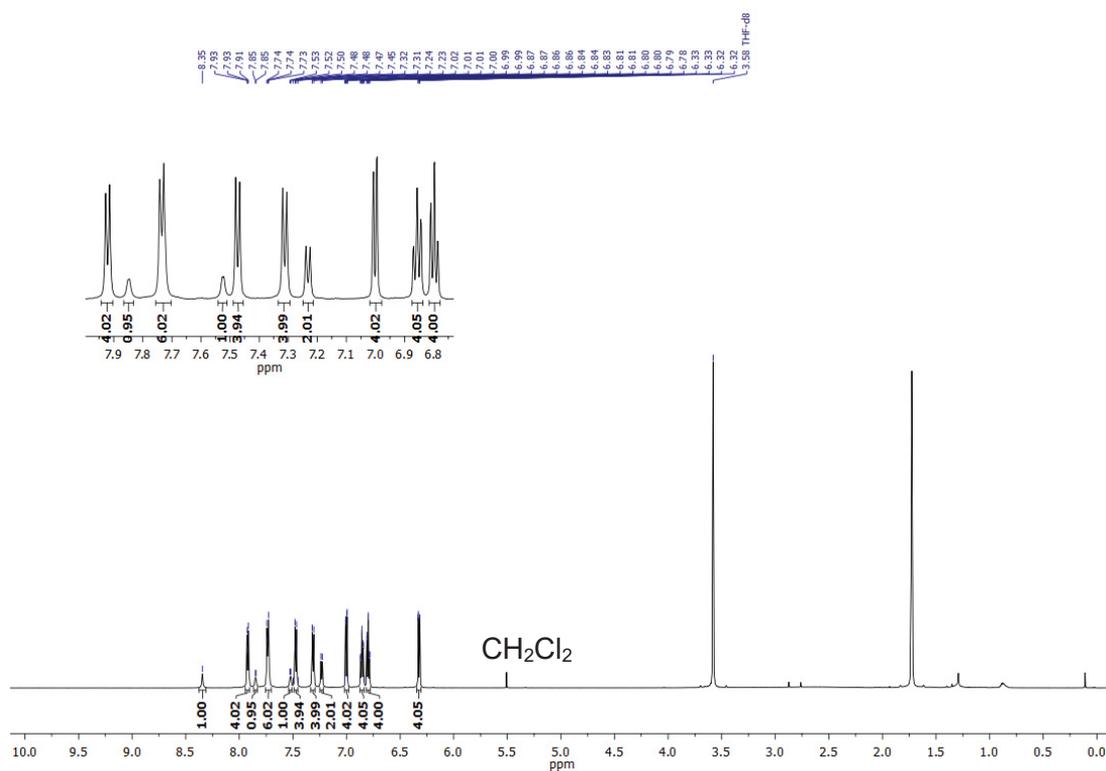
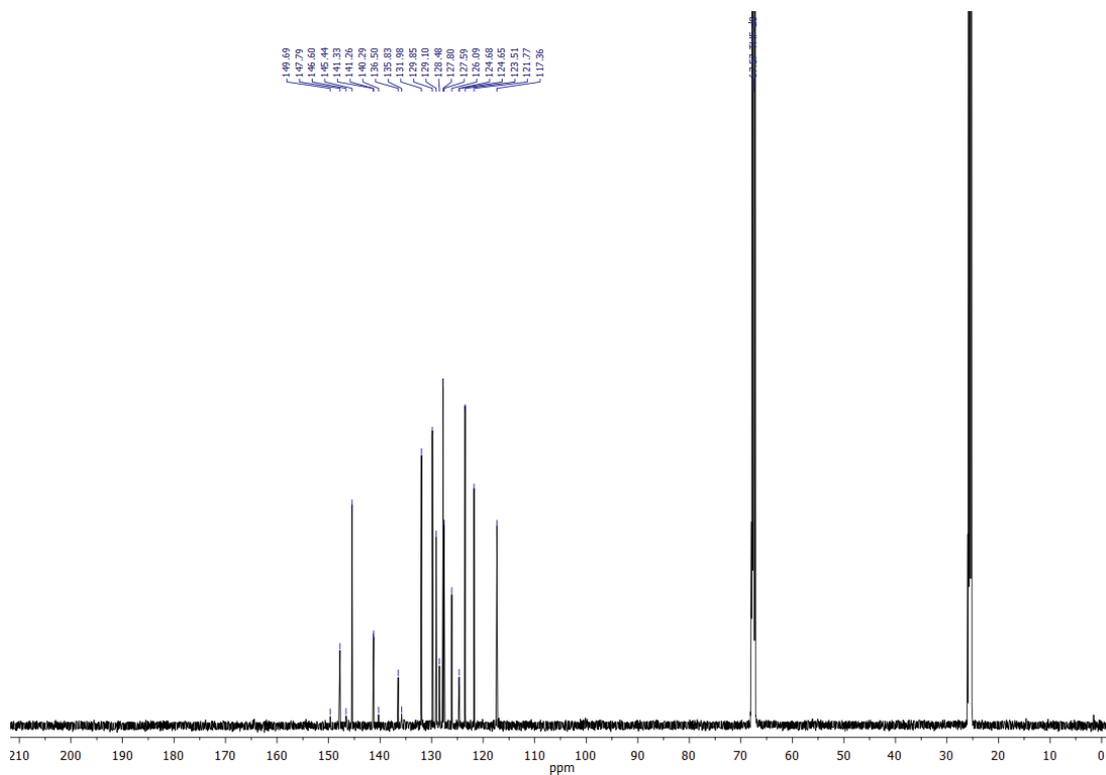
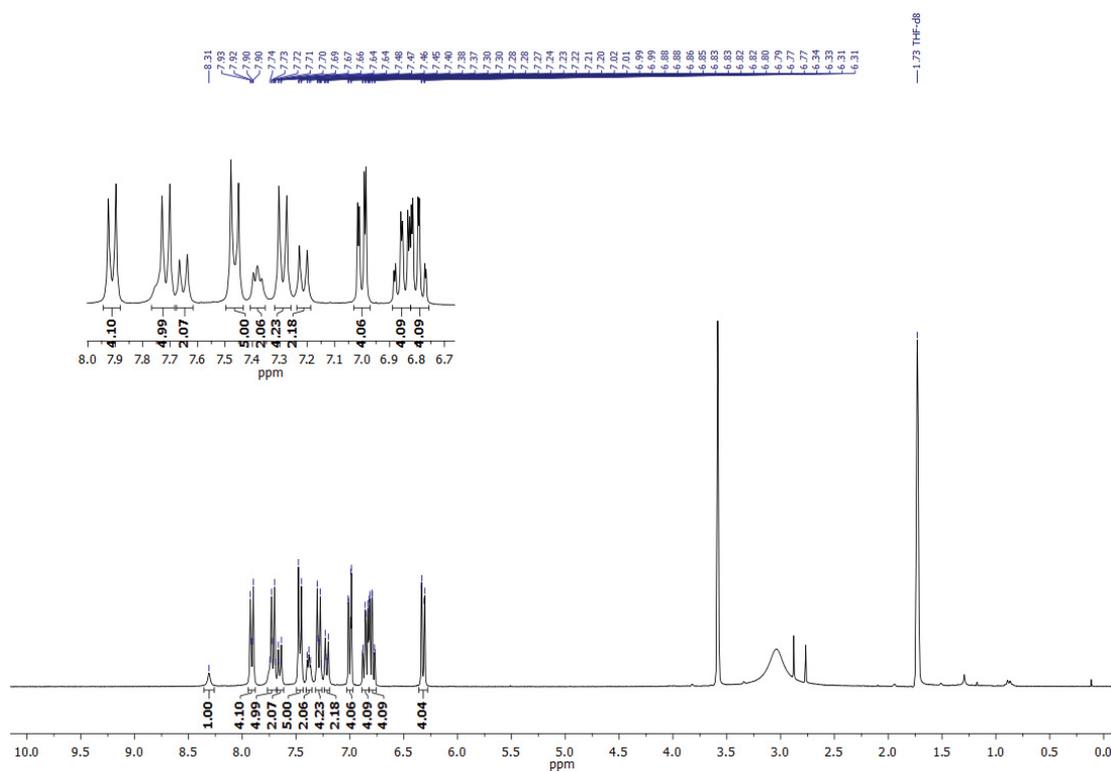
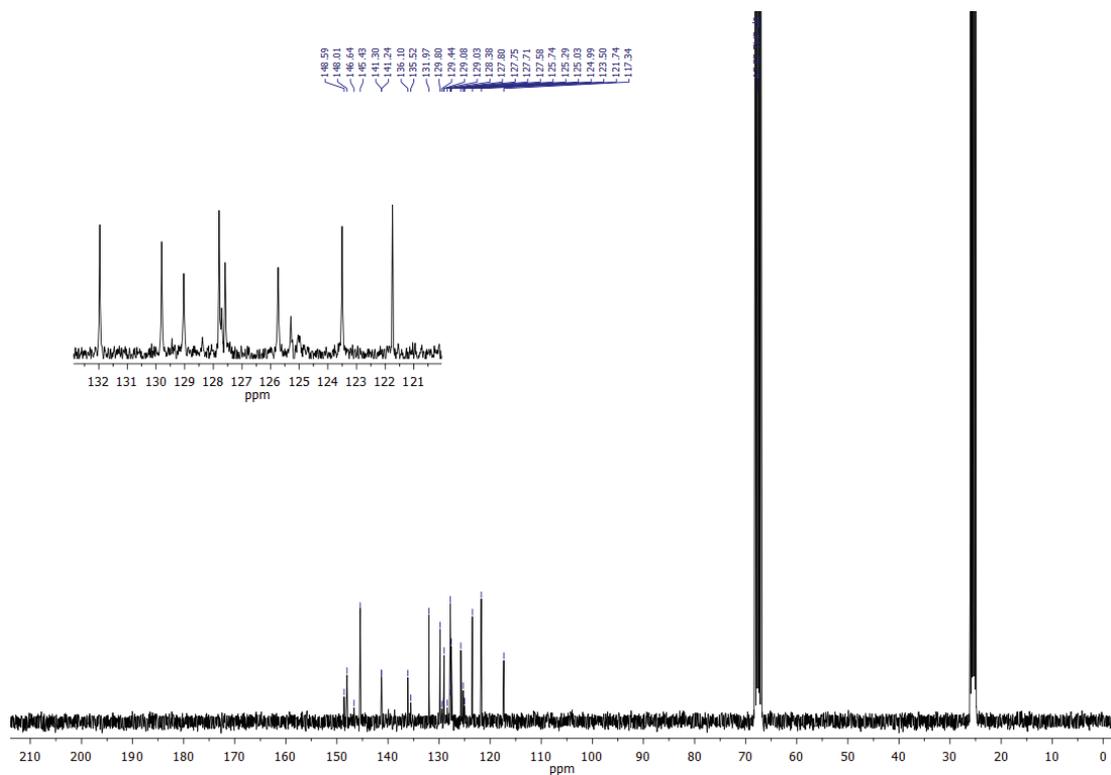


Abbildung 159.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (THF- $d_8$ , 600 MHz,  $T = 298$  K) von **21**.



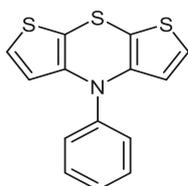
Abbildung 162. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>, 600 MHz, T = 298 K) von **22d**.Abbildung 163. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>, 150 MHz, T = 298 K) von **22d**.

Abbildung 164. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>, 600 MHz, T = 298 K) von **22f**.Abbildung 165. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>, 150 MHz, T = 298 K) von **22f**.

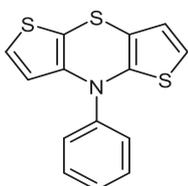
## Molekülverzeichnis

Die aufgeführten Verbindungen sind (sofern synthetisiert) unter der in Klammern angegebenen Nummer im Laborjournal zu finden.

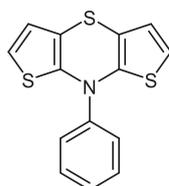
### Dithieno[1,4]thiazine 1



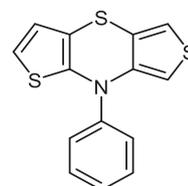
**1a**  
(LM-750)



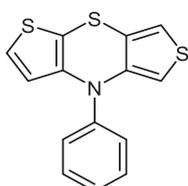
**1b**



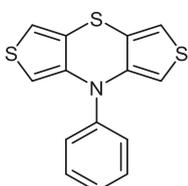
**1c**  
(LM-356)



**1d**

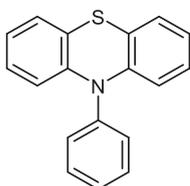


**1e**  
(LM-753)

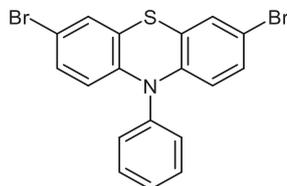


**1f**  
(LM-595)

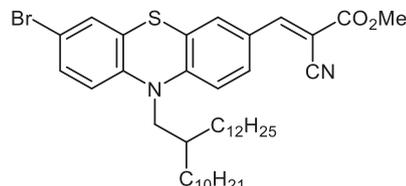
### Phenothiazine 2 – 24



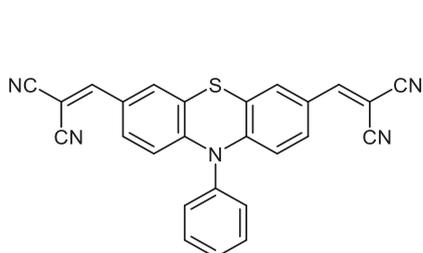
**2**  
(LM-580)



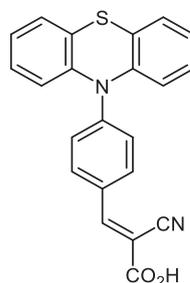
**2a**  
(LM-583)



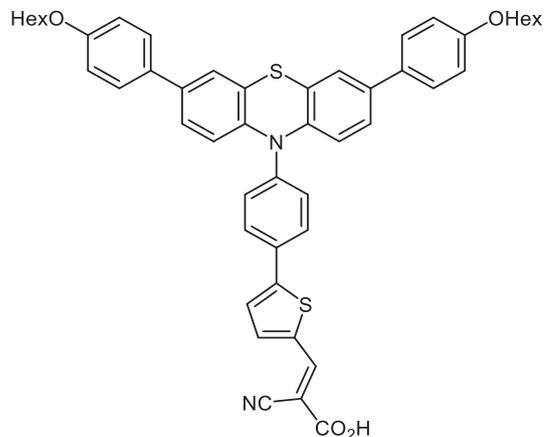
**7**  
(LM-54)



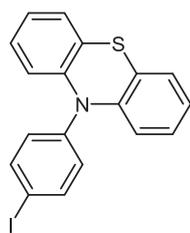
**12**  
(LM-615)



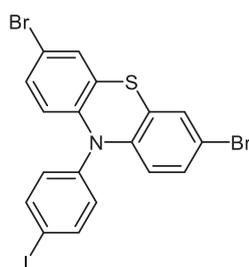
**19**  
(LM-823/LM-824)



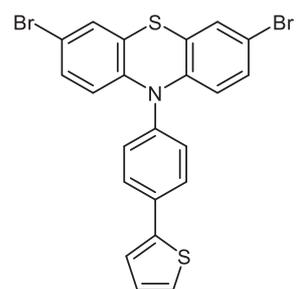
**22e**  
(LM-343/LM-344)



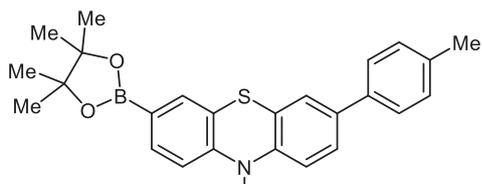
**23a**  
(LM-293)



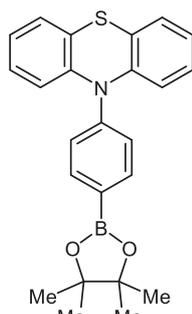
**23b**  
(LM-294)



**23c**  
(LM-295)

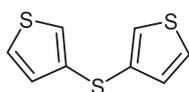


**24a**

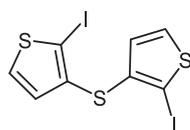


**24b**  
(LM-510)

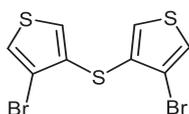
### Dithienylsulfide 3



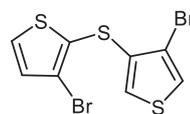
**3a**  
(LM-96)



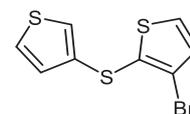
**3a-I**  
(LM-181)



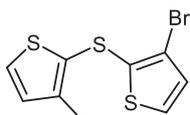
**3b**  
(LM-592)



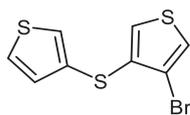
**3c**  
(LM-751)



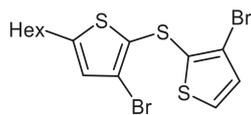
**3d**  
(LM-579)



**3e**  
(LM-763)

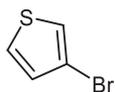


**3f**

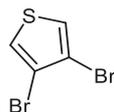


**3g**  
(LM-419)

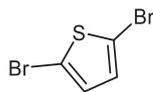
### Thiophen-Synthesebausteine 4



**4a**



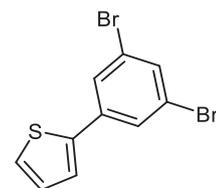
**4b**



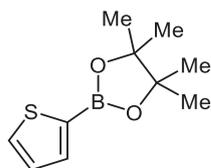
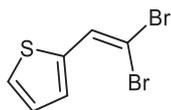
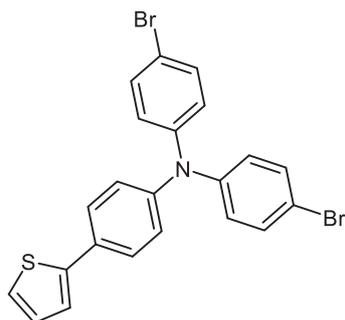
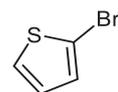
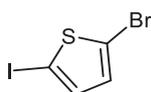
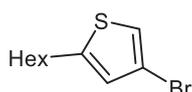
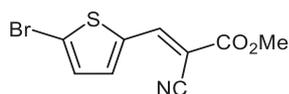
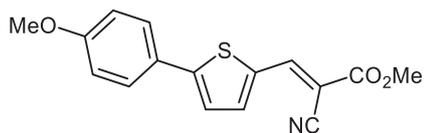
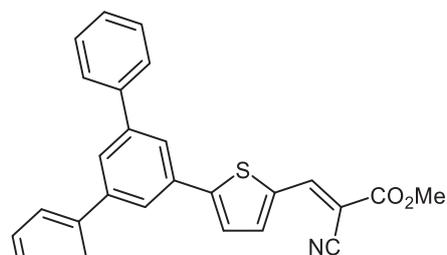
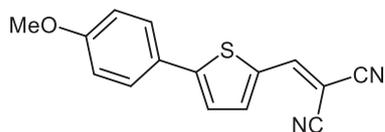
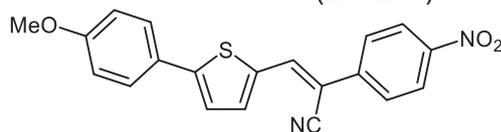
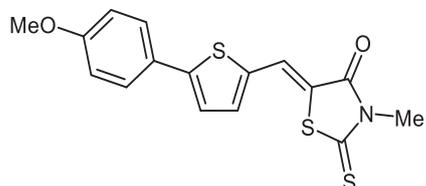
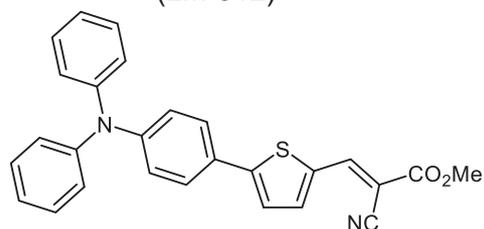
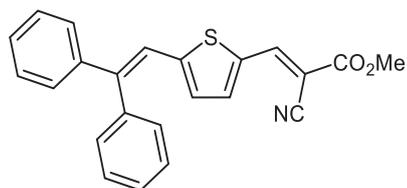
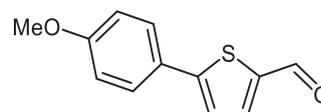
**4e**

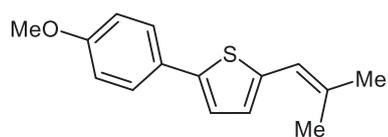


**4f**

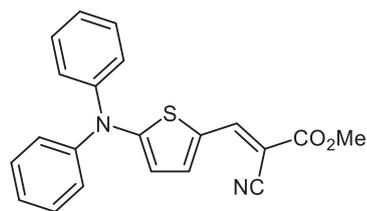


**4g**  
(LM-249)

**4h****4i**  
(LM-334)**4j**  
(LM-299)**4k****4l**  
(LM-467)**4m**  
(LM-456/LM-457/LM-458)**Produkte der SLiForK-, S<sup>2</sup>LiForK-, BuLiForK- und SLiForW-Sequenzen 5****5a**  
(LM-24)**5b**  
(LM-279)**5c**  
(LM-257)**5d**  
(LM-511)**5e**  
(LM-512)**5f**  
(LM-513)**5g**  
(LM-436, für scale up: LM-442)**5h**  
(LM-336)**5-Ald**  
(LM-702)

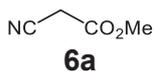


**5i**  
(LM-643)

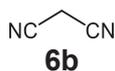


**5j**  
(LM-710)

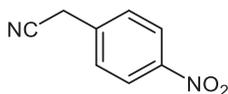
### Acceptor-Komponenten 6 und Phosphoniumsalz 9



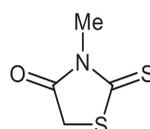
**6a**



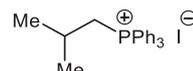
**6b**



**6c**

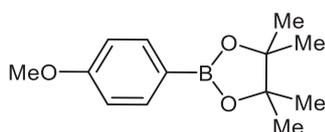


**6d**

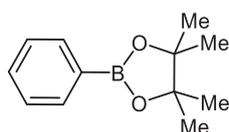


**9**

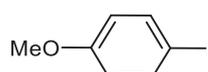
### Arylhalogenide und -boronsäurepinakolester 8



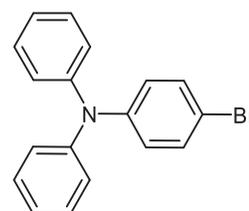
**8a**  
(LM-198)



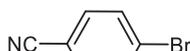
**8b**



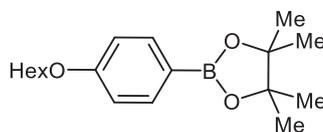
**8c**



**8d**  
(LM-435)



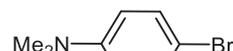
**8e**



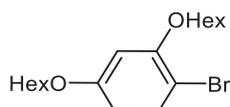
**8f**  
(LM-354)



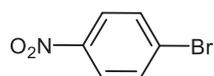
**8g**



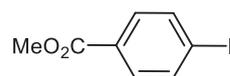
**8h**



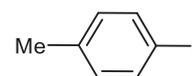
**8i**  
(SD-16)



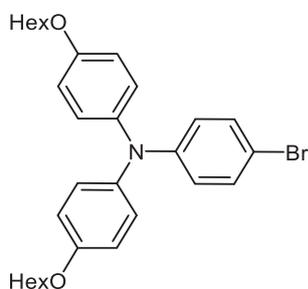
**8j**



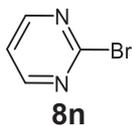
**8k**



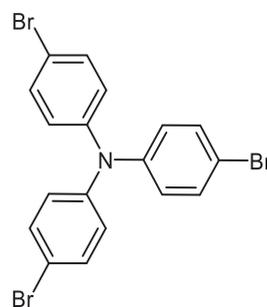
**8l**



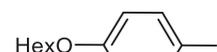
**8m**  
(LM-379)



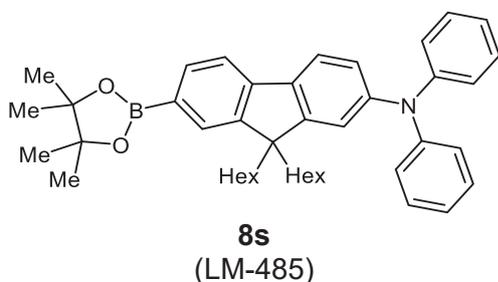
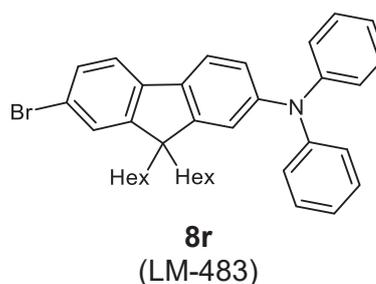
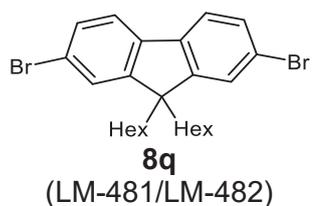
**8n**



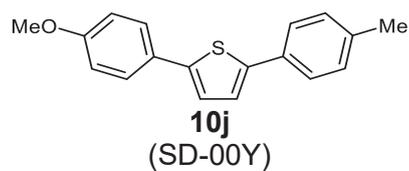
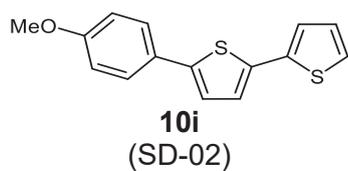
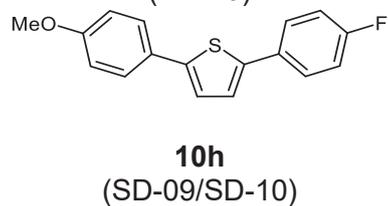
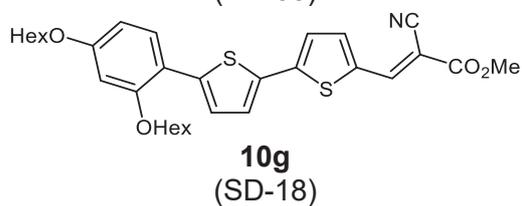
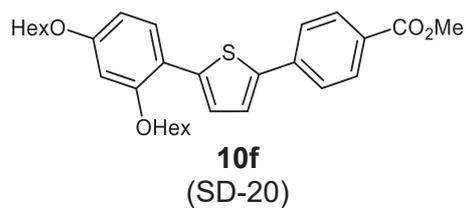
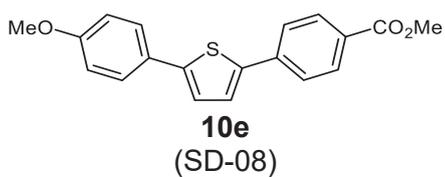
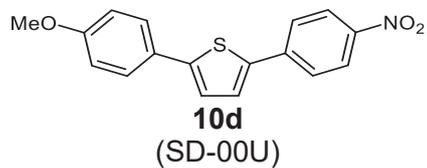
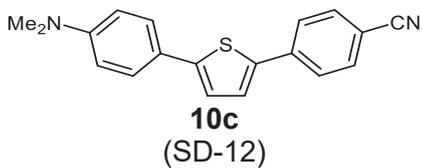
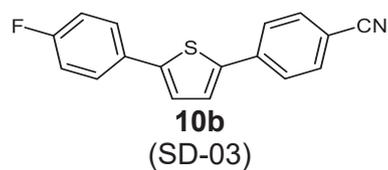
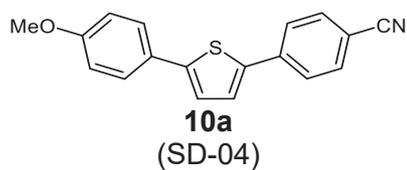
**8o**  
(LM-298)

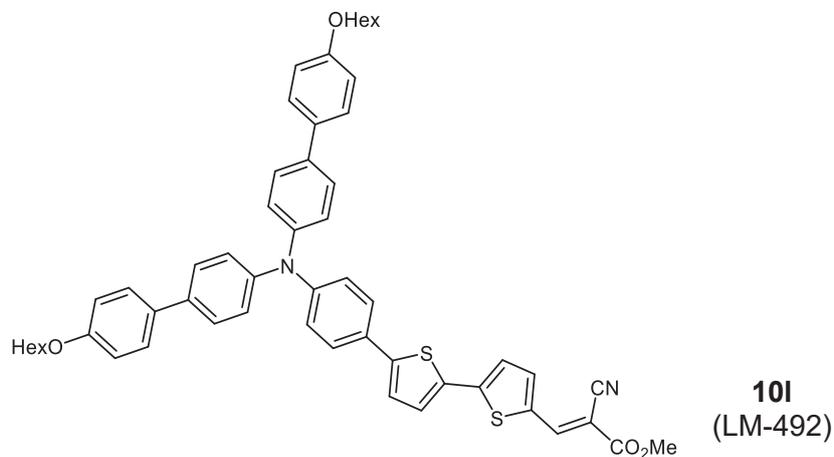
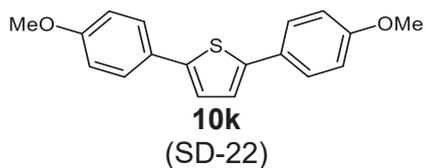


**8p**  
(LM-351)

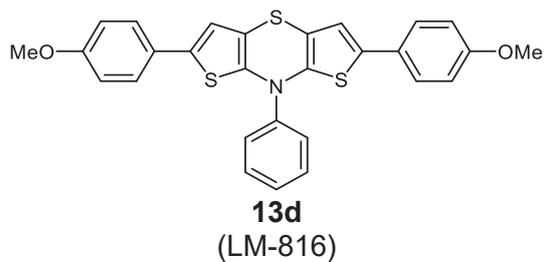
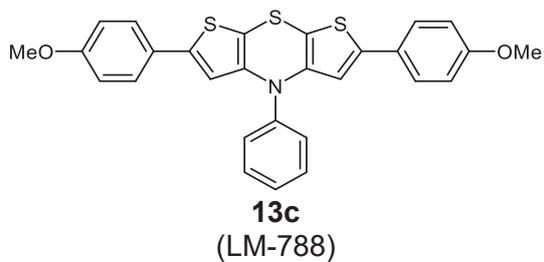
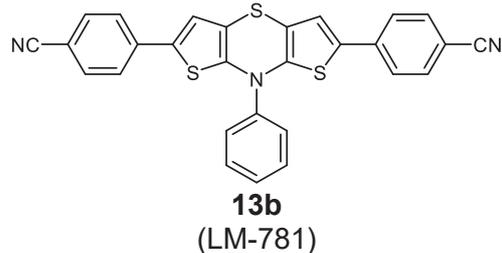
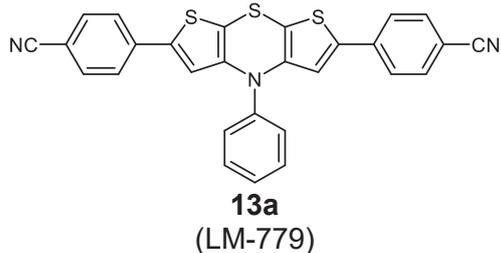
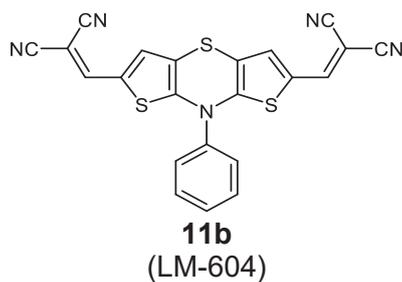
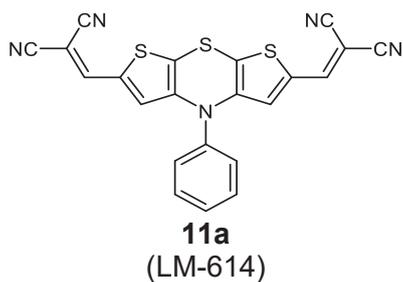


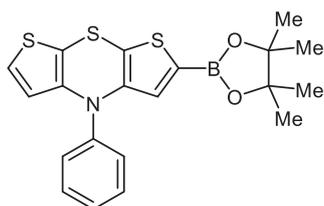
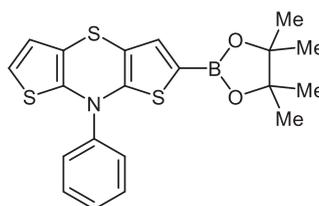
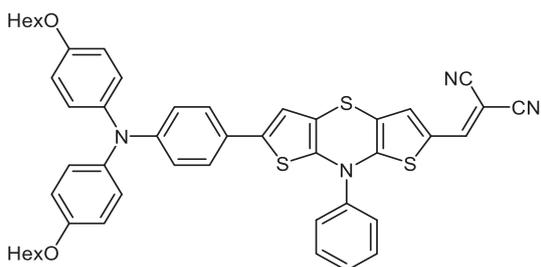
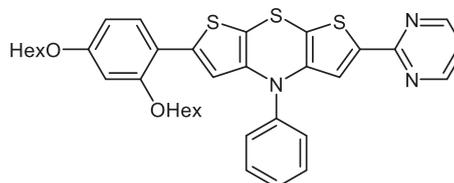
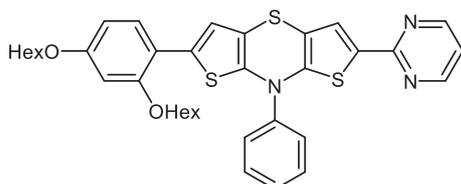
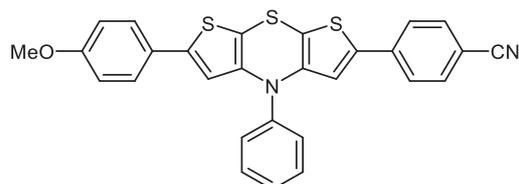
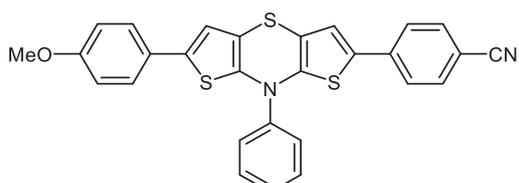
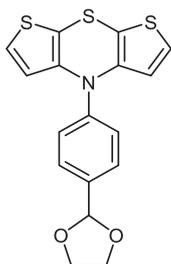
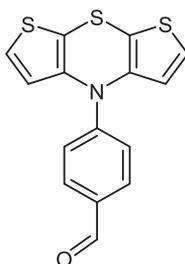
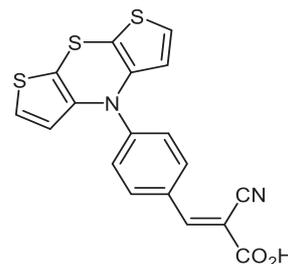
**Produkte der *SLiBS*- und *S<sup>2</sup>LiBS*-Sequenz 10**

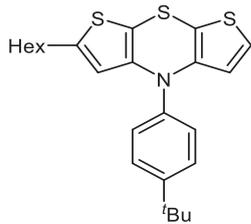




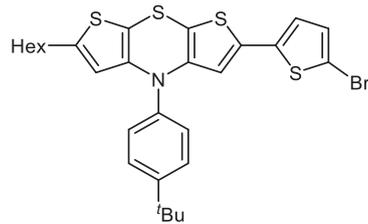
**2,6-Difunktionalisierte Dithieno[1,4]thiazine 11 und 13**



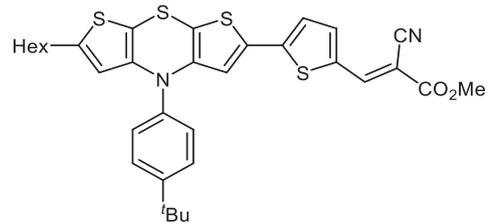
**Borylierte Dithieno[1,4]thiazine 14****14a**  
(LM-737)**14b**  
(LM-744)**Unsymmetrisch 2,6-disubstituierte Dithieno[1,4]thiazine 15 und 16****15**  
(LM-738)**16a**  
(LM-536)**16b**  
(LM-519)**16c**  
(LM-822)**16d**  
(LM-805)**Dithieno[1,4]thiazin-Sensibilisatoren für die DSSC und deren Vorstufen 17, 20 und 21****17a**  
(LM-05)**17b**  
(LM-06)**17c**  
(LM-07a)



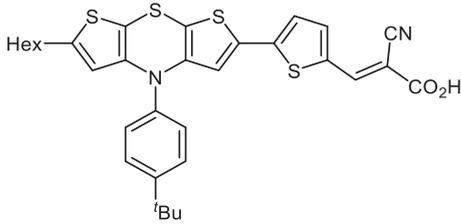
**20a**  
(LM-418)



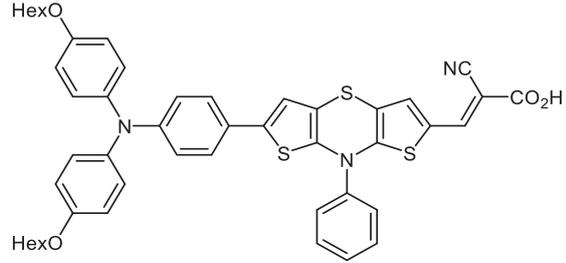
**20b**  
(LM-474)



**20c**  
(LM-472)

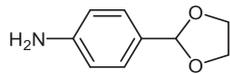


**20d**  
(LM-473)

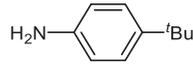


**21**  
(LM-380/LM-381)

**Aniline 18**

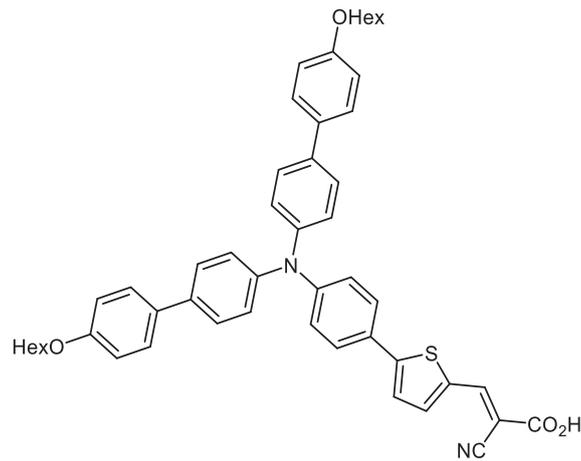


**18a**  
(LM-03a/LM-04a)



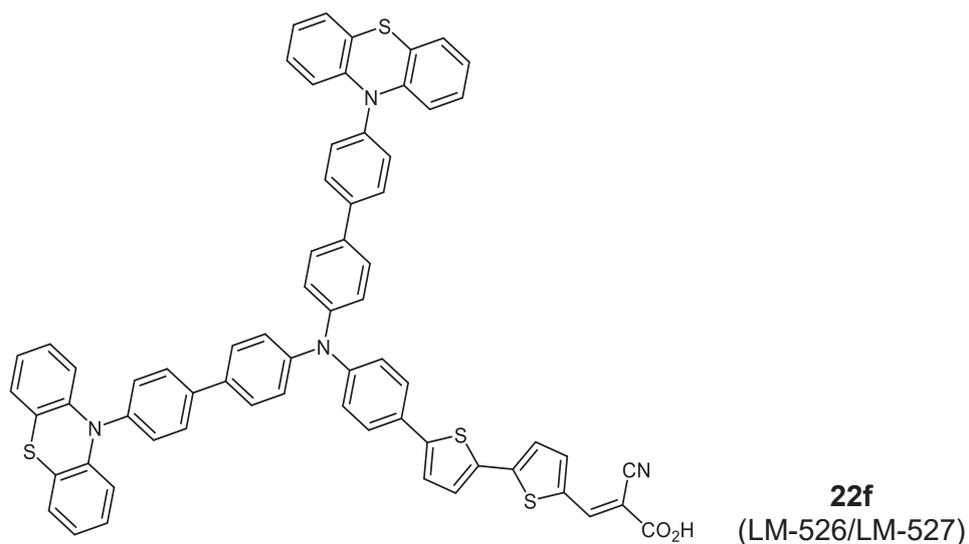
**18b**

**Triphenylamin-basierte Sensibilisatoren 22 für die DSSC**

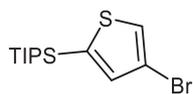


**22a**  
(LM-304/LM-308)

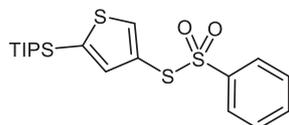




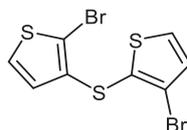
## Im Anhang aufgeführte Verbindungen



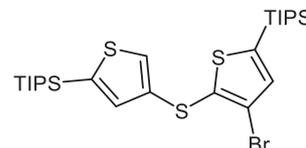
**4c**  
(LM-712/719)



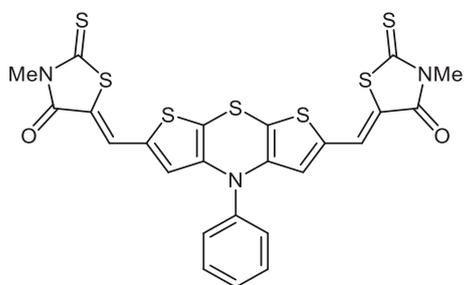
**4d**  
(LM-714)



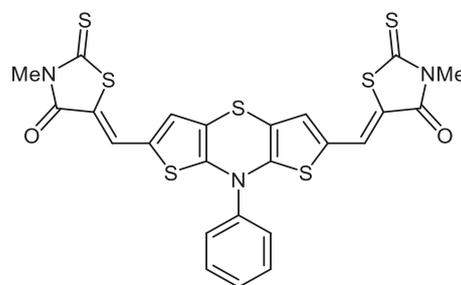
**3d-Br**  
(LM-722/723)



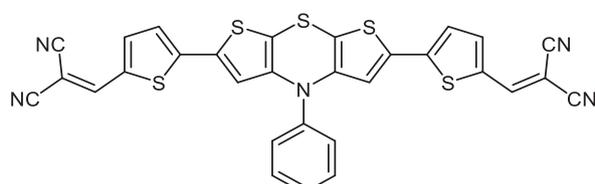
**3d-TIPS**  
(LM-721)



**11c**  
(LM-771)



**11d**  
(LM-770)



**11e**  
(LM-756)

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Beller, G. Centi, L. Sun, *Chemistry Future: Priorities and Opportunities from the Sustainability Perspective*. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 6-13. 10.1002/cssc.201601739
- [2] J. Cooper, H. Dobson, *The benefits of pesticides to mankind and the environment*. *Crop Protection* **2007**, *26*, 1337-1348. 10.1016/j.cropro.2007.03.022
- [3] J. Renn, B. Johnson, B. Steininger, *Ammoniak und seine Synthese: wie eine epochale Erfindung das Leben der Menschen und die Arbeit der Chemiker veränderte*. *Naturwissenschaftliche Rundschau* **2017**, *70*, 507-514.
- [4] C. Rosenzweig, D. Karoly, M. Vicarelli, P. Neofotis, Q. Wu, G. Casassa, A. Menzel, T. L. Root, N. Estrella, B. Seguin, P. Tryjanowski, C. Liu, S. Rawlins, A. Imeson, *Attributing physical and biological impacts to anthropogenic climate change*. *Nature* **2008**, *453*, 353-357. 10.1038/nature06937
- [5] W. R. Cline, *Global warming and agriculture : impact estimates by country*, Center for Global Development : Peterson Institute for International Economics, Washington, DC, **2007**.
- [6] R. J. Millar, J. S. Fuglestedt, P. Friedlingstein, J. Rogelj, M. J. Grubb, H. D. Matthews, R. B. Skeie, P. M. Forster, D. J. Frame, M. R. Allen, *Emission budgets and pathways consistent with limiting warming to 1.5 °C*. *Nat. Geosci.* **2017**, *10*, 741-747. 10.1038/ngeo3031
- [7] X. Huang, T. Li, *Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules*. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 821-848. 10.1039/C9TC06054E
- [8] A. Facchetti,  *$\pi$ -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications*. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733-758. 10.1021/cm102419z
- [9] T. A. Su, M. Neupane, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *Chemical principles of single-molecule electronics*. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16002. 10.1038/natrevmats.2016.2
- [10] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Semiconducting  $\pi$ -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics*. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267. 10.1021/cr100380z
- [11] C. Wang, H. Dong, L. Jiang, W. Hu, *Organic semiconductor crystals*. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 422-500. 10.1039/C7CS00490G
- [12] J. R. Sheats, *Manufacturing and commercialization issues in organic electronics*. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1974-1989. 10.1557/JMR.2004.0275
- [13] S. Ahmad, E. Guillén, L. Kavan, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Metal free sensitizer and catalyst for dye sensitized solar cells*. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3439-3466. 10.1039/C3EE41888J
- [14] G. Gryn'ova, K.-H. Lin, C. Corminboeuf, *Read between the Molecules: Computational Insights into Organic Semiconductors*. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16370-16386. 10.1021/jacs.8b07985
- [15] G. E. Moore, *Cramming More Components Onto Integrated Circuits*. *Electronics* **1965**, *38*, 114-117.
- [16] P. A. Packan, *Pushing the Limits*. *Science* **1999**, *285*, 2079. 10.1126/science.285.5436.2079
- [17] R. Menon, *Conducting polymers: nobel prize in chemistry, 2000*. *Current Science* **2000**, *79*, 1632-1635.
- [18] S. G. Surya, H. N. Raval, R. Ahmad, P. Sonar, K. N. Salama, V. R. Rao, *Organic field effect transistors (OFETs) in environmental sensing and health monitoring: A review*. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2019**, *111*, 27-36. 10.1016/j.trac.2018.11.027
- [19] L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, G. Palazzo, *Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review*. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8612-8628. 10.1039/C3CS60127G
- [20] (a) A. Mishra, P. Bäuerle, *Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-

2067. 10.1002/anie.201102326; (b) A. Mishra, P. Bäuerle, *Niedermolekulare organische Halbleiter auf dem Vormarsch – Ausblick auf künftige Solartechniken. Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060-2109. 10.1002/ange.201102326
- [21] (a) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure-Property Relationships to Design Rules. Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499. 10.1002/anie.200804709; (b) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metallfreie organische Farbstoffe für farbstoff-sensibilisierte Solarzellen – von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu Designregeln. Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536. 10.1002/ange.200804709
- [22] J. Song, H. Lee, E. G. Jeong, K. C. Choi, S. Yoo, *Organic Light-Emitting Diodes: Pushing toward the Limits and Beyond. Adv. Mater.* **2020**, 1907539. 10.1002/adma.201907539
- [23] C. Xue, H. Lin, G. Zhang, Y. Hu, W. Jiang, J. Lang, D. Wang, G. Xing, *Recent advances in thermally activated delayed fluorescence for white OLEDs applications. J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, *31*, 4444-4462. 10.1007/s10854-020-03060-z
- [24] L. S. Hung, C. H. Chen, *Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. Materials Science and Engineering R* **2002**, *39*, 143-222. 10.1016/S0927-796X(02)00093-1
- [25] D. Yin, Z.-Y. Chen, N.-R. Jiang, Y.-F. Liu, Y.-G. Bi, X.-L. Zhang, W. Han, J. Feng, H.-B. Sun, *Highly transparent and flexible fabric-based organic light emitting devices for unnoticeable wearable displays. Org. Electron.* **2020**, *76*, 105494. 10.1016/j.orgel.2019.105494
- [26] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, F. C. Krebs, *Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. Materials Today* **2012**, *15*, 36-49. 10.1016/S1369-7021(12)70019-6
- [27] T. Miyazaki, A. Akisawa, T. Kashiwagi, *Energy savings of office buildings by the use of semi-transparent solar cells for windows. Renewable Energy* **2005**, *30*, 281-304. 10.1016/j.renene.2004.05.010
- [28] W. Ghann, H. Kang, T. Sheikh, S. Yadav, T. Chavez-Gil, F. Nesbitt, J. Uddin, *Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. Sci. Rep.* **2017**, *7*, 41470. 10.1038/srep41470
- [29] C.-H. Chen, Y. Wang, T. Michinobu, S.-W. Chang, Y.-C. Chiu, C.-Y. Ke, G.-S. Liou, *Donor-Acceptor Effect of Carbazole-Based Conjugated Polymer Electrets on Photoresponsive Flash Organic Field-Effect Transistor Memories. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 6144-6150. 10.1021/acsami.9b20960
- [30] J. Soeda, Y. Hirose, M. Yamagishi, A. Nakao, T. Uemura, K. Nakayama, M. Uno, Y. Nakazawa, K. Takimiya, J. Takeya, *Solution-Crystallized Organic Field-Effect Transistors with Charge-Acceptor Layers: High-Mobility and Low-Threshold-Voltage Operation in Air. Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3309-3314. 10.1002/adma.201101027
- [31] K. Schaper, T. J. J. Müller, *Thiophene Syntheses by Ring Forming Multicomponent Reactions. Top. Curr. Chem.* **2018**, *376*, 38. 10.1007/s41061-018-0216-1
- [32] Y. Shirota, H. Kageyama, *Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010. 10.1021/cr050143+
- [33] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210-1212. 10.1063/1.97417
- [34] T. Qi, Y. Guo, Y. Liu, H. Xi, H. Zhang, X. Gao, Y. Liu, K. Lu, C. Du, G. Yu, D. Zhu, *Synthesis and properties of the anti and syn isomers of dibenzothieno[b,d]pyrrole. Chem. Commun.* **2008**, 6227-6229. 10.1039/B813683A
- [35] L. Michaelis, *Semiquinones, the Intermediate Steps of Reversible Organic Oxidation-Reduction. Chem. Rev.* **1935**, *16*, 243-286. 10.1021/cr60054a004
- [36] U. Tokiko, I. Masanori, K. Kozo, *Crystal Structure and Related Properties of Phenothiazine Cation Radical-Hexachloroantimonate. Monoclinic(I) Form. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 577-582. 10.1246/bcsj.56.577
- [37] T. J. J. Müller, A. W. Franz, C. S. Barkschat, M. Sailer, K. Meerholz, D. Müller, A. Colmann, U. Lemmer, *Modular Synthesis and Electronic and Hole-Transport*

- Properties of Monodisperse Oligophenothiazines. Macromol. Symp.* **2010**, 287, 1-7. 10.1002/masy.201050101
- [38] W. Zhou, Y. Wen, L. Ma, Y. Liu, X. Zhan, *Conjugated Polymers of Rylene Diimide and Phenothiazine for n-Channel Organic Field-Effect Transistors. Macromolecules* **2012**, 45, 4115-4121. 10.1021/ma3005058
- [39] D. B. Shinde, J. K. Salunke, N. R. Candeias, F. Tinti, M. Gazzano, P. P. Wadgaonkar, A. Priimagi, N. Camaioni, P. Vivo, *Crystallisation-enhanced bulk hole mobility in phenothiazine-based organic semiconductors. Sci. Rep.* **2017**, 7, 46268. 10.1038/srep46268
- [40] S. J. Evenson, M. J. Mumm, K. I. Pokhodnya, S. C. Rasmussen, *Highly Fluorescent Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-Based Materials: Synthesis, Characterization, and OLED Device Applications. Macromolecules* **2011**, 44, 835-841. 10.1021/ma102633d
- [41] J. K. Salunke, F. L. Wong, K. Feron, S. Manzhos, M. F. Lo, D. Shinde, A. Patil, C. S. Lee, V. A. L. Roy, P. Sonar, P. P. Wadgaonkar, *Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices. J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 1009-1018. 10.1039/C5TC03690A
- [42] Y. Park, B. Kim, C. Lee, A. Hyun, S. Jang, J.-H. Lee, Y.-S. Gal, T. H. Kim, K.-S. Kim, J. Park, *Highly Efficient New Hole Injection Materials for OLEDs Based on Dimeric Phenothiazine and Phenoxazine Derivatives. J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 4843-4850. 10.1021/jp108719w
- [43] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells. J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3704-3715. 10.1021/jo202608w
- [44] Y.-L. Weng, Y.-C. Li, C.-P. Chen, Y. J. Chang, *Effect of intermolecular interaction with phenothiazine core on inverted organic photovoltaics by using different acceptor moiety. Dyes and Pigments* **2017**, 146, 374-385. 10.1016/j.dyepig.2017.07.027
- [45] H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Phenothiazine derivatives for efficient organic dye-sensitized solar cells. Chem. Commun.* **2007**, 3741-3743. 10.1039/B707485A
- [46] C. Wetzel, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, K. Walzer, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Development of strongly absorbing S,N-heterohexacene-based donor materials for efficient vacuum-processed organic solar cells. J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 3715-3725. 10.1039/C5TC03539B
- [47] C. Dostert, C. Wanstrath, W. Frank, T. J. J. Müller, *4H-Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazines – synthesis and electronic properties of a novel class of electron rich redox systems. Chem. Commun.* **2012**, 48, 7271-7273. 10.1039/C2CC32731G
- [48] (a) A. Dömling, I. Ugi, *Multicomponent Reactions with Isocyanides. Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3168-3210. 10.1002/1521-3773(20000915)39:18<3168::Aid-anie3168>3.0.Co;2-u; (b) A. Dömling, I. Ugi, *Multikomponentenreaktionen mit Isocyaniden. Angew. Chem.* **2000**, 112, 3300-3344. 10.1002/1521-3757(20000915)112:18<3300::AID-ANGE3300>3.0.CO;2-Z
- [49] A. P. W. Schneeweis, S. T. Hauer, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines: Planarity, Enhanced Redox Activity and Luminescence by Thieno-Expansion of Phenothiazine. Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 3582-3590. 10.1002/chem.201805085
- [50] C. J. Grol, J. S. Faber, *Dithieno-1,4-thiazines. Part I Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, 89, 68-73. 10.1002/recl.19700890110
- [51] B. Varga, Á. Csonka, A. Csonka, J. Molnar, L. Amaral, G. Spengler, *Possible Biological and Clinical Applications of Phenothiazines. Anticancer Res.* **2017**, 37, 5983-5993.
- [52] C. J. Grol, *Synthesis of dithieno[2,3-b:3',2'-e]-8H-thiopyran-8-thione and dithieno[2,3-b:3',2'-e]-8H-thiopyran-8-one. Tetrahedron* **1974**, 30, 3621-3625. 10.1016/S0040-4020(01)97045-0
- [53] C. J. Grol, *Synthesis of a dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazine and of di-3-thienylamine. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1234-1234. 10.1039/P19750001234
- [54] (a) T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielsen, M. Jørgensen, *Palladium-Catalyzed Three-Component Approach to Promazine with Formation of One Carbon-*

- Sulfur and Two Carbon–Nitrogen Bonds. Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1726-1728. 10.1002/anie.200705209; (b) T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielsen, M. Jørgensen, *Palladium-Catalyzed Three-Component Approach to Promazine with Formation of One Carbon–Sulfur and Two Carbon–Nitrogen Bonds. Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1750-1752. 10.1002/ange.200705209
- [55] F. Allared, J. Hellberg, T. Remonen, *A convenient and improved synthesis of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene. Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1553-1554. 10.1016/S0040-4039(02)00006-0
- [56] C. Dostert, Dissertation, *Dithienothiazine - Synthese, Struktur und elektronische Eigenschaften einer neuen Klasse an elektronenreichen Heterocyclen. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2013**.
- [57] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *The crystal structure of phenothiazine. Chem. Commun.* **1968**, 1656-1657. 10.1039/C19680001656
- [58] J. L. Coubeils, B. Pullman, *Molecular orbital study of the conformational properties of phenothiazines. Theoret. Chim. Acta* **1972**, *24*, 35-41. 10.1007/bf00528308
- [59] A. P. W. Schneeweis, Dissertation, *Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine - Der Weg zum antiaromatischen anellierten 1,4-Thiazin. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2013**.
- [60] A. Schneeweis, A. Neidlinger, G. J. Reiss, W. Frank, K. Heinze, T. J. J. Müller, *Radical cation and dication of a 4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]-thiazine. Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 839-846. 10.1039/C7QO00188F
- [61] P. Borowicz, J. Herbich, A. Kapturkiewicz, R. Anulewicz-Ostrowska, J. Nowacki, G. Grampp, *Nature of the lowest triplet states of 4'-substituted N-phenylphenothiazine derivatives. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4275-4280. 10.1039/B005058J
- [62] A. Bejan, S. Shova, M.-D. Damaceanu, B. C. Simionescu, L. Marin, *Structure-Directed Functional Properties of Phenothiazine Brominated Dyes: Morphology and Photophysical and Electrochemical Properties. Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3716-3730. 10.1021/acs.cgd.6b00212
- [63] X. Kong, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Phenothiazine-Based Conjugated Polymers: Synthesis, Electrochemistry, and Light-Emitting Properties. Macromolecules* **2003**, *36*, 8992-8999. 10.1021/ma035087y
- [64] D. D. Méndez-Hernández, P. Tarakeshwar, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, V. Mujica, *Simple and accurate correlation of experimental redox potentials and DFT-calculated HOMO/LUMO energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2845-2848. 10.1007/s00894-012-1694-7
- [65] C. Dostert, T. J. J. Müller, *A one-pot dilithiation–lithium–zinc exchange–Negishi coupling approach to 2,6-di(hetero)aryl substituted dithienothiazines – a novel class of electronically fine-tunable redox systems. Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 481-491. 10.1039/C5QO00046G
- [66] C. Dostert, D. Czajkowski, T. J. J. Müller, *2,6-Difunctionalization of N-Substituted Dithienothiazines via Dilithiation. Synlett* **2014**, *25*, 371-374. 10.1055/s-0033-1340307
- [67] Gaussian 09, R. A.02, G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, , **2009**.
- [68] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. 10.1063/1.464913

- [69] A. D. Becke, *A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories*. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377. 10.1063/1.464304
- [70] A. D. McLean, G. S. Chandler, *Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18*. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648. 10.1063/1.438980
- [71] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654. 10.1063/1.438955
- [72] G. Scalmani, M. J. Frisch, *Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism*. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110. 10.1063/1.3359469
- [73] M. J. Janssen, F. De Jong, *Synthesis, oxidation, and electronic spectra of four dithienothiophenes*. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645-1648. 10.1021/jo00811a016
- [74] P. Guo, S. Yan, Z. Hu, W. Zhuang, Y. Xiong, L. Zhang, Z. Wang, Q. Wang, *Efficient Preparation of Alkaloids Polycarpine and Polycarpaurines A and C*. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 121-124. 10.1002/jhet.2549
- [75] M.-C. Chen, Y.-J. Chiang, C. Kim, Y.-J. Guo, S.-Y. Chen, Y.-J. Liang, Y.-W. Huang, T.-S. Hu, G.-H. Lee, A. Facchetti, T. J. Marks, *One-pot [1+1+1] synthesis of dithieno[2,3-b:3',2'-d]thiophene (DTT) and their functionalized derivatives for organic thin-film transistors*. *Chem. Commun.* **2009**, 1846-1848. 10.1039/B820621J
- [76] S. T. Hauer, Masterarbeit, *Synthese und Charakterisierung von N-arylierten 1,4-Thiazin-basierten Chromophoren*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2019**.
- [77] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, **2005**, 274-295.
- [78] (a) J. Heinze, *Cyclic Voltammetry – “Electrochemical Spectroscopy”*. *New Analytical Methods (25)*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847. 10.1002/anie.198408313; (b) J. Heinze, *Cyclovoltammetrie – die “Spektroskopie” des Elektrochemikers*. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840. 10.1002/ange.19840961104
- [79] (a) J. Heinze, *Ultramicroelectrodes in Electrochemistry*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1268-1288. 10.1002/anie.199312681; (b) J. Heinze, *Elektrochemie mit Ultramikroelektroden*. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327-1349. 10.1002/ange.19931050906
- [80] B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*. *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 62-67. 10.1002/ciuz.19810150206
- [81] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, J. Zhang, *Applications of Convolution Voltammetry in Electroanalytical Chemistry*. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 2073-2081. 10.1021/ac4036422
- [82] M. I. Pilo, G. Sanna, R. Seeber, *Analysis of cyclic voltammetric responses by Fourier transform-based deconvolution and convolution procedures*. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *323*, 103-115. 10.1016/0022-0728(92)80005-O
- [83] J.-S. Yu, Z.-X. Zhang, *Differentiation, semidifferentiation and semi-integration of a digital signals based on Fourier transformations*. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *403*, 1-9. 10.1016/0022-0728(95)04328-4
- [84] I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer*. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713-6722. 10.1021/jp991381+
- [85] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements*. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854-2855. 10.1021/ic50211a080
- [86] G. Gritzner, J. Kůta, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents: IUPC commission on electrochemistry*. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 869-873. 10.1016/0013-4686(84)80027-4
- [87] J. Li, C. L. Fisher, J. L. Chen, D. Bashford, L. Noodleman, *Calculation of Redox Potentials and pKa Values of Hydrated Transition Metal Cations by a Combined*

- Density Functional and Continuum Dielectric Theory. Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4694-4702. 10.1021/ic951428f
- [88] T. Lu, F. Chen, *Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580-592. 10.1002/jcc.22885
- [89] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464. 10.1016/0009-2614(96)00440-X
- [90] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439-4449. 10.1063/1.475855
- [91] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218-8224. 10.1063/1.477483
- [92] P. A. M. Dirac, N. H. D. Bohr, *The quantum theory of the emission and absorption of radiation Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1927**, *114*, 243-265. doi:10.1098/rspa.1927.0039
- [93] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products. J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260. 10.1021/ed076p1260
- [94] G. Jones, W. R. Jackson, C. Y. Choi, W. R. Bergmark, *Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes. Requirements for a rotatory decay mechanism. J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 294-300. 10.1021/j100248a024
- [95] I. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *Theoretical Study on Electronic Structure and Optical Properties of Phenothiazine-Containing Conjugated Oligomers and Polymers. J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987-5996. 10.1021/jo050665p
- [96] C. Levayer, A. M. Galy, J. Barbe, *Dipole Moments and Conformational Structures of 2-substituted Phenothiazines as Solutes. J. Pharm. Sci.* **1980**, *69*, 116-117. 10.1002/jps.2600690138
- [97] G. Fronza, R. Mondelli, G. Scapini, G. Ronsisvalle, F. Vittorio, *<sup>13</sup>C NMR of N-heterocycles. Conformation OF phenothiazines and 2,3-diazaphenothiazines. J. Magn. Reson.* **1976**, *23*, 437-454. 10.1016/0022-2364(76)90277-8
- [98] H. Eyring, *The Activated Complex in Chemical Reactions. J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115. 10.1063/1.1749604
- [99] F. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm, A. J. Berlin, *The Rate of the Chair-Chair Interconversion of Cyclohexane. J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 386-389. 10.1021/ja00862a015
- [100] J. I. Seeman, *Effect of conformational change on reactivity in organic chemistry. Evaluations, applications, and extensions of Curtin-Hammett Winstein-Holness kinetics. Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83-134. 10.1021/cr00054a001
- [101] J. W. Armit, R. Robinson, *CCXI.—Polynuclear heterocyclic aromatic types. Part II. Some anhydronium bases. J. Chem. Soc., Transactions* **1925**, *127*, 1604-1618. 10.1039/CT9252701604
- [102] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. Zeitschrift für Physik* **1931**, *70*, 204-286. 10.1007/BF01339530
- [103] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion. Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888. 10.1021/cr030088+
- [104] P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Dissected Nucleus-Independent Chemical Shift Analysis of  $\pi$ -Aromaticity and Antiaromaticity. Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465-2468. 10.1021/ol016217v
- [105] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldred, *Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915-1016. 10.1039/C6CS00368K

- [106] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195. 10.1021/cr00002a004
- [107] L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, *The interplay of conformations and electronic properties in N-aryl phenothiazines*. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1206-1217. 10.1039/D0QO00182A
- [108] A. W. Franz, S. Stoycheva, M. Himmelhaus, T. J. J. Müller, *Synthesis, electronic properties and self-assembly on Au{111} of thiolated (oligo)phenothiazines*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 72. 10.3762/bjoc.6.72
- [109] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Synthesis, Electronic, and Electro-Optical Properties of Emissive Solvatochromic Phenothiazinyl Merocyanine Dyes*. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998. 10.1002/chem.201100592
- [110] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Monodisperse Oligophenothiazines*. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614. 10.1002/chem.200701341
- [111] H.-S. Chiou, P. C. Reeves, E. R. Biehl, *Mechanistic aspects of the bromination of 10-substituted phenothiazines*. *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 77-82. 10.1002/jhet.5570130114
- [112] J. Nau, A. P. W. Schneeweis, T. J. J. Müller, *Dithienothiazine dimers, trimers and polymers – novel electron-rich donors with red-shifted luminescence*. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 621-630. 10.1039/C9QM00591A
- [113] L. May, *Synthese von neuen acceptorsubstituierten Dithienothiazinen*. *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2016*, Masterarbeit.
- [114] Q. Wang, H.-x. Wei, M. Schlosser, *The Simultaneous In-Situ Generation of Aldehydes and Phosphorus Ylides: A Convenient Multi-Step One-Pot Olefination Protocol*. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 3263-3268. 10.1002/(sici)1099-0690(199912)1999:12<3263::Aid-ejoc3263>3.0.Co;2-u
- [115] S. Nahm, S. M. Weinreb, *N-methoxy-n-methylamides as effective acylating agents*. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815-3818. 10.1016/S0040-4039(01)91316-4
- [116] N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483. 10.1021/cr00039a007
- [117] J. Nau, Dissertation, *Synthese und elektronische Eigenschaften von Oligo- und Polydithienothiazinen*. *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2019*.
- [118] P. Knochel, E. M. I. Calaza, E. Hupe, E.-I. Negishi, F. Liu, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, p. 619.
- [119] J. B. Hendrickson, *Systematic synthesis design. IV. Numerical codification of construction reactions*. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5784-5800. 10.1021/ja00853a023
- [120] T. Gaich, P. S. Baran, *Aiming for the Ideal Synthesis*. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4657-4673. 10.1021/jo1006812
- [121] T. J. J. Müller, *Top. Heterocycl. Chem.* **2010**, 25-94.
- [122] T. Newhouse, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *The economies of synthesis*. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3010-3021. 10.1039/B821200G
- [123] P. A. Wender, S. T. Handy, D. L. Wright, *Towards the Ideal Synthesis*. *Chem. Ind.* **1997**, 765.
- [124] P. A. Wender, V. A. Verma, T. J. Paxton, T. H. Pillow, *Function-Oriented Synthesis, Step Economy, and Drug Design*. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 40-49. 10.1021/ar700155p
- [125] L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent syntheses of functional chromophores*. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2825-2846. 10.1039/C5CS00805K
- [126] J. Zhu, H. Bienaymé, *Multicomponent Reactions*, Wiley-VHC, Weinheim, **2005**.
- [127] I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Versuche mit Isonitrilen*. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 386-388.
- [128] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Über ein neues Kondensations-Prinzip*. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 267-268. 10.1002/ange.19600720709
- [129] (a) W. S. Johnson, *Biomimetic Polyene Cyclizations*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 9-17. 10.1002/anie.197600091; (b) W. S. Johnson, *Biomimetische Cyclisierungen von Polyenen*. *Angew. Chem.* **1976**, *2*, 33-66. 10.1002/ange.19760880202

- [130] B. M. Trost, Y. Shi, *A palladium-catalyzed zipper reaction*. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 701-703. 10.1021/ja00002a064
- [131] S. Bay, T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, P. Gilch, T. J. J. Müller, *The Ugi Four-Component Reaction Route to Photoinducible Electron-Transfer Systems*. *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 137-141. 10.1002/cplu.201200279
- [132] T. Lessing, T. Müller, *Sequentially Palladium-Catalyzed Processes in One-Pot Syntheses of Heterocycles*. *Appl. Sci.* **2015**, *5*, 1803-1836. 10.3390/app5041803
- [133] F. K. Merkt, K. Pieper, M. Klopotoski, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Sequential Cu-Catalyzed Four- and Five-Component Syntheses of Luminescent 3-Triazolylquinoxalines*. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9447-9455. 10.1002/chem.201900277
- [134] B. Willy, T. J. J. Müller, *Regioselective Three-Component Synthesis of Highly Fluorescent 1,3,5-Trisubstituted Pyrazoles*. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4157-4168. 10.1002/ejoc.200800444
- [135] D. M. D'Souza, C. Muschelknautz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Unusual Solid-State Luminescent Push–Pull Indolones: A General One-Pot Three-component Approach*. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3364-3367. 10.1021/ol101165m
- [136] P. Niesobski, J. Nau, L. May, A.-E. Mousbit, T. J. J. Müller, *A mild and sequentially Pd/Cu-catalyzed domino synthesis of acidochromic Indolo[3,2-a]carbazoles – Free bases of apocyanine dyes*. *Dyes and Pigments* **2020**, *173*, 107890. 10.1016/j.dyepig.2019.107890
- [137] S. Fuse, S. Sugiyama, M. Maitani, Y. Wada, Y. Ogomi, S. Hayase, R. Katoh, T. Kaiho, T. Takahashi, *Elucidating the Structure-Property Relationships of Donor- $\pi$ -Acceptor Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) through Rapid Library Synthesis by a One-Pot Procedure*. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10685-10694. 10.1002/chem.201402093
- [138] T. Meyer, Dissertation, *Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen - Diversitätsorientierte Ein-Topf-Synthese und Optimierung der elektronischen Eigenschaften*. *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2014**.
- [139] (a) C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062-5085. 10.1002/anie.201107017; (b) C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen: eine historische Perspektive im Kontext der Nobel-Preise 2010*. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150-5174. 10.1002/ange.201107017
- [140] R. F. Heck, J. P. Nolley, *Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides*. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322. 10.1021/jo00979a024
- [141] (a) S. Chemler, D. Prof, S. Prof, *The B-Alkyl Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction: Development, Mechanistic Study, and Applications in Natural Product Synthesis*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544-4568. 10.1002/1521-3773(20011217)40:24<4544::AID-ANIE4544>3.0.CO;2-N; (b) S. Chemler, D. Prof, S. Prof, *Die B-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung: Entwicklung, Untersuchungen zum Mechanismus und Anwendungen in der Naturstoffsynthese*. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676-4701. 10.1002/1521-3757(20011217)113:24<4676::AID-ANGE4676>3.0.CO;2-B
- [142] S. Kotha, M. Meshram, N. R. Panguluri, *Advanced Approaches to Post-Assembly Modification of Peptides by Transition-Metal-Catalyzed Reactions*. *Synthesis* **2019**, *51*, 1913-1922. 10.1055/s-0037-1612418
- [143] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals of Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [144] I. P. Beletskaya, F. Alonso, V. Tyurin, *The Suzuki-Miyaura reaction after the Nobel prize*. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *385*, 137-173. 10.1016/j.ccr.2019.01.012
- [145] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Pd Metal Catalysts for Cross-Couplings and Related Reactions in the 21st Century: A Critical Review*. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249-2295. 10.1021/acs.chemrev.7b00443

- [146] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *Versatile Catalysts for the Suzuki Cross-Coupling of Arylboronic Acids with Aryl and Vinyl Halides and Triflates under Mild Conditions*. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020-4028. 10.1021/ja0002058
- [147] B. M. Trost, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1991**.
- [148] G. Kim, H. R. Yeom, S. Cho, J. H. Seo, J. Y. Kim, C. Yang, *Easily Attainable Phenothiazine-Based Polymers for Polymer Solar Cells: Advantage of Insertion of S,S-dioxides into its Polymer for Inverted Structure Solar Cells*. *Macromolecules* **2012**, 45, 1847-1857. 10.1021/ma202661b
- [149] C. Muschelknautz, M. Sailer, T. Müller, *Sequential Electrophilic Trapping Reactions for the Desymmetrization of Dilithio(hetero)arenes*. *Synlett* **2008**, 2008, 845-848. 10.1055/s-2008-1042911
- [150] C. Kieffer, V. Babin, M. Jouanne, I. Slimani, Y. Berhault, R. Legay, J. Sopková-de Oliveira Santos, S. Rault, A. S. Voisin-Chiret, *Sequential one pot double CH heteroarylation of thiophene using bromopyridines to synthesize unsymmetrical 2,5-bipyridylthiophenes*. *Tetrahedron* **2017**, 73, 5509-5516. 10.1016/j.tet.2017.07.049
- [151] D. P. Hagberg, X. Jiang, E. Gabriëlsson, M. Linder, T. Marinado, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *Symmetric and unsymmetric donor functionalization. comparing structural and spectral benefits of chromophores for dye-sensitized solar cells*. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7232-7238. 10.1039/B911397P
- [152] T. Kaewpuang, N. Prachumrak, S. Namuangruk, S. Jungstuwong, T. Sudyoadsuk, P. Pattanasattayavong, V. Promarak, *(D- $\pi$ -)2D- $\pi$ -A-Type Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2016, 2528-2538. 10.1002/ejoc.201600190
- [153] D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells*. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9550-9556. 10.1021/jo701592x
- [154] C. Herbivo, A. Comel, G. Kirsch, A. M. C. Fonseca, M. Belsley, M. M. M. Raposo, *Synthesis and characterization of novel, thermally stable 2-aryl-5-dicyanovinylthiophenes and 5-aryl-5'-dicyanovinyl-2,2'-bithiophenes as potentially promising non-linear optical materials*. *Dyes and Pigments* **2010**, 86, 217-226. 10.1016/j.dyepig.2010.01.006
- [155] D. P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications*. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6259-6266. 10.1021/ja800066y
- [156] A. Rosiak, W. Frey, J. Christoffers, *Synthesis of Tetrahydropyran-4-ones and Thiopyran-4-ones from Donor-Substituted  $\alpha$ -Bromostyrene Derivatives*. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4044-4054. 10.1002/ejoc.200600372
- [157] J. Clayden, *Organolithiums: Selectivity for Synthesis*, Pergamon, Oxford, **2002**.
- [158] A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Facile Synthesis of Functionalized Oligophenothiazines via One-Pot Bromine-Lithium Exchange-Borylation-Suzuki Coupling (BLEBS)*. *Synthesis* **2008**, 7, 1121-1125. 10.1055/s-2008-1032118
- [159] R. A. Altman, S. L. Buchwald, *Pd-catalyzed Suzuki-Miyaura reactions of aryl halides using bulky biarylmonophosphine ligands*. *Nat. Protoc.* **2007**, 2, 3115-3121. 10.1038/nprot.2007.411
- [160] C. Wang, M. Liang, J. Huang, F. Cheng, H. Wang, Y. Guo, S. Xue, *Redox couple related influences of bulky electron donor as well as spacer in organic dye-sensitized mesoscopic solar cells*. *Tetrahedron* **2014**, 70, 6203-6210. 10.1016/j.tet.2014.01.052
- [161] R. Chandra, M.-P. Kung, H. F. Kung, *Design, synthesis, and structure-activity relationship of novel thiophene derivatives for  $\beta$ -amyloid plaque imaging*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 1350-1352. 10.1016/j.bmcl.2005.11.055
- [162] M. A. Ismail, M. M. Youssef, R. K. Arafa, S. S. Al-Shihry, W. M. El-Sayed, *Synthesis and antiproliferative activity of monocationic arylthiophene derivatives*. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, 126, 789-798. 10.1016/j.ejmech.2016.12.007

- [163] J. Victorien, D. Demeter, P. Leriche, *Miniaturization of molecular conjugated systems for organic solar cells: Towards pigmy donors*. *RSC Adv.* **2013**, 3, 5811-5814. 10.1039/C3RA40966J
- [164] D. Popović, I. Ata, J. Krantz, S. Lucas, M. Lindén, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Preparation of efficient oligomer-based bulk-heterojunction solar cells from eco-friendly solvents*. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 9920-9928. 10.1039/C7TC02131C
- [165] C. Adamo, V. Barone, *Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: assessing the PBE0 model for organic free radicals*. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 314, 152-157. 10.1016/S0009-2614(99)01113-6
- [166] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional*. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029-5036. 10.1063/1.478401
- [167] P. Blanchard, C. Malacrida, C. Cabanetos, J. Roncali, S. Ludwigs, *Triphenylamine and some of its derivatives as versatile building blocks for organic electronic applications*. *Polym. Int.* **2019**, 68, 589-606. 10.1002/pi.5695
- [168] P. W. Atkins, *Atkins' physical chemistry*, 10. ed., Oxford Univ. Press, Oxford, **2014**.
- [169] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. ed., Springer Science+Business Media, LLC, Boston, MA, **2006**.
- [170] R. Sens, K. H. Drexhage, *Fluorescence quantum yield of oxazine and carbazine laser dyes*. *J. Lumin.* **1981**, 24-25, 709-712. 10.1016/0022-2313(81)90075-2
- [171] J. M. Drake, M. L. Lesiecki, D. M. Camaioni, *Photophysics and cis-trans isomerization of DCM*. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 113, 530-534. 10.1016/0009-2614(85)85026-0
- [172] R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, G. V. Baryshnikov, D. Sundholm, *First-principles method for calculating the rate constants of internal-conversion and intersystem-crossing transitions*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 6121-6133. 10.1039/C7CP08703A
- [173] S. J. Strickler, R. A. Berg, *Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 814-822. 10.1063/1.1733166
- [174] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press, BocaRaton, FL, **2005**.
- [175] M. D. Liptak, G. C. Shields, *Accurate pKa Calculations for Carboxylic Acids Using Complete Basis Set and Gaussian-n Models Combined with CPCM Continuum Solvation Methods*. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7314-7319. 10.1021/ja010534f
- [176] B. Qu, Z. Chen, Y. Liu, H. Cao, S. Xu, S. Cao, Z. Lan, Z. Wang, Q. Gong, *Orange and red emitting OLEDs based on phenothiazine polymers*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, 39, 2680-2683. 10.1088/0022-3727/39/13/007
- [177] D. Urselmann, K. Deilhof, B. Mayer, T. J. J. Müller, *Thiophene-forming one-pot synthesis of three thienyl-bridged oligophenothiazines and their electronic properties*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, 12, 2055-2064. 10.3762/bjoc.12.194
- [178] G. Hong, A. L. Antaris, H. Dai, *Near-infrared fluorophores for biomedical imaging*. *Nat. Biomed. Eng.* **2017**, 1, 0010. 10.1038/s41551-016-0010
- [179] K. Lehovec, *The Photo-Voltaic Effect*. *Phys. Rev.* **1948**, 74, 463-471.
- [180] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Dye-Sensitized Solar Cells*. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595-6663. 10.1021/cr900356p
- [181] C. Bounama, W. von Bloh, S. Franck, *Auf der Suche nach einer zweiten Erde: Spezial: Kosmologie. Physik in unserer Zeit* **2002**, 33, 122-128. 10.1002/1521-3943(200205)33:3<122::Aid-piuz122>3.0.Co;2-i
- [182] D. Richter, R. Grün, R. Joannes-Boyau, T. E. Steele, F. Amani, M. Rué, P. Fernandes, J.-P. Raynal, D. Geraads, A. Ben-Ncer, J.-J. Hublin, S. P. McPherron, *The age of the hominin fossils from Jebel Irhoud, Morocco, and the origins of the Middle Stone Age*. *Nature* **2017**, 546, 293-296. 10.1038/nature22335
- [183] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*. *Nature* **2001**, 414, 338-344. 10.1038/35104607
- [184] A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, *Solar cells: past, present, future*. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, 74, 1-11. 10.1016/S0927-0248(02)00042-9
- [185] M. B. Faheem, B. Khan, C. Feng, M. U. Farooq, F. Raziq, Y. Xiao, Y. Li, *All-Inorganic Perovskite Solar Cells: Energetics, Key Challenges, and Strategies toward*

- Commercialization. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 290-320. 10.1021/acsenerylett.9b02338
- [186] J. Calbo, in *Photoenergy and Thin Film Materials* (Ed.: X. Yang), Scrivener Publishing LLC, **2019**, pp. 49-119.
- [187] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells: A brief overview. Solar Energy* **2011**, *85*, 1172-1178. 10.1016/j.solener.2011.01.018
- [188] G. P. Smestad, F. C. Krebs, C. M. Lampert, C. G. Granqvist, K. L. Chopra, X. Mathew, H. Takakura, *Reporting solar cell efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells. Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 371-373. 10.1016/j.solmat.2008.01.003
- [189] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676-677. 10.1063/1.1721711
- [190] W. Shockley, H. J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510-519. 10.1063/1.1736034
- [191] W. J. Potscavage, A. Sharma, B. Kippelen, *Critical Interfaces in Organic Solar Cells and Their Influence on the Open-Circuit Voltage. Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1758-1767. 10.1021/ar900139v
- [192] M. Grätzel, *Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798. 10.1021/ar900141y
- [193] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, *Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799-1808. 10.1021/ar900145z
- [194] B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. Nature* **1991**, *353*, 737-740. 10.1038/353737a0
- [195] C. Sima, C. Grigoriu, S. Antohe, *Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. Thin Solid Films* **2010**, *519*, 595-597. 10.1016/j.tsf.2010.07.002
- [196] P. Wang, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *Amphiphilic Ruthenium Sensitizer with 4,4'-Diphosphonic Acid-2,2'-bipyridine as Anchoring Ligand for Nanocrystalline Dye Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17553-17559.
- [197] M. Grätzel, F. P. Rotzinger, *The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*, 474-477. 10.1016/0009-2614(85)85335-5
- [198] K. Hara, H. Arakawa, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2 ed. (Eds.: A. Luque, S. Hegedus), John Wiley & Sons, **2003**, pp. 663-700.
- [199] K. Jasim, in *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices* (Ed. L. A. Kosyachenko), InTech, **2011**, 171-204. 10.5772/1757
- [200] R. Maragani, R. Misra, M. S. Roy, M. K. Singh, G. D. Sharma, *(D-π-A)2-π-D-A type ferrocenyl bithiazole linked triphenylamine based molecular systems for DSSC: synthesis, experimental and theoretical performance studies. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 8925-8933. 10.1039/C7CP00612H
- [201] L. Peter, "Sticky Electrons" *Transport and Interfacial Transfer of Electrons in the Dye-Sensitized Solar Cell. Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1839-1847. 10.1021/ar900143m
- [202] M. Grätzel, *Molecular photovoltaics that mimic photosynthesis. Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 459-467.
- [203] N. Papageorgiou, *An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 876. 10.1149/1.1837502
- [204] J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. R. Durrant, *Dye Dependent Regeneration Dynamics in Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Evidence for the Formation of a Ruthenium Bipyridyl Cation/Iodide Intermediate. J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6561-6567. 10.1021/jp067458t
- [205] G. Boschloo, L. Häggman, A. Hagfeldt, *Quantification of the Effect of 4-tert-Butylpyridine Addition to I-/I<sup>3-</sup> Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO<sub>2</sub> Solar Cells. J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144-13150. 10.1021/jp0619641

- [206] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819-1826. 10.1021/ar900138m
- [207] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, *Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390. 10.1021/ja00067a063
- [208] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Solar Cells. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613-1624. 10.1021/ja003299u
- [209] M. Grätzel, *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851. 10.1021/ic0508371
- [210] S. Nagaiyan, V. Gehlot, *Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments. Resonance* **2010**, *15*, 819-831. 10.1007/s12045-010-0091-8
- [211] T. Renouard, R. A. Fallahpour, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, M. Grätzel, *Novel Ruthenium Sensitizers Containing Functionalized Hybrid Tetradentate Ligands: Synthesis, Characterization, and INDO/S Analysis. Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 367-378. 10.1021/ic010512u
- [212] Z.-S. Wang, C.-H. Huang, B.-W. Zhang, Y.-J. Hou, P.-H. Xie, H.-J. Qian, K. Ibrahim, *Highly efficient charge transfer from a trans-ruthenium bipyridine complex to nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles. New J. Chem.* **2000**, *24*, 567-568. 10.1039/B004078I
- [213] M. Yanagida, A. Islam, Y. Tachibana, G. Fujihashi, R. Katoh, H. Sugihara, H. Arakawa, *Dye-sensitized solar cells based on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> sensitized with a novel pyridylquinoline ruthenium(ii) complex. New J. Chem.* **2002**, *26*, 963-965. 10.1039/B202975H
- [214] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68. 10.1021/cr00033a003
- [215] M. G. Lobello, K.-L. Wu, M. A. Reddy, G. Marotta, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, Y. Chi, M. Chandrasekharam, G. Vitillaro, F. De Angelis, *Engineering of Ru(ii) dyes for interfacial and light-harvesting optimization. Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2726-2732. 10.1039/C3DT53272K
- [216] (a) N. Robertson, *Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338-2345. 10.1002/anie.200503083; (b) N. Robertson, *Optimierung farbstoffsensibilisierter Solarzellen. Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398-2405. 10.1002/ange.200503083
- [217] A. Yella, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari Astani, J. Teuscher, L. E. Polander, S. Mathew, J.-E. Moser, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. Frey, *Molecular Engineering of a Fluorene Donor for Dye-Sensitized Solar Cells. Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2733-2739. 10.1021/cm401593b
- [218] W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks. Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915-1925. 10.1021/cm9036988
- [219] S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, T. S. Kumar, N. Prabavathy, S. Senthilarasu, S. Prasanna, *Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. Int. J. Energy Res.* **2016**, *40*, 1303-1320. 10.1002/er.3538
- [220] H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Large  $\pi$ -Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809-1818. 10.1021/ar900034t
- [221] D. Liu, R. W. Fessenden, G. L. Hug, P. V. Kamat, *Dye Capped Semiconductor Nanoclusters. Role of Back Electron Transfer in the Photosensitization of SnO<sub>2</sub> Nanocrystallites with Cresyl Violet Aggregates. J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2583-2590. 10.1021/jp962695p

- [222] J. Shi, Z. Chai, C. Zhong, W. Wu, J. Hua, Y. Dong, J. Qin, Q. Li, Z. Li, *New efficient dyes containing tert-butyl in donor for dye-sensitized solar cells. Dyes and Pigments* **2012**, 95, 244-251. 10.1016/j.dyepig.2012.03.027
- [223] H. Zhang, J. Fan, Z. Iqbal, D.-B. Kuang, L. Wang, D. Cao, H. Meier, *Anti-recombination organic dyes containing dendritic triphenylamine moieties for high open-circuit voltage of DSSCs. Dyes and Pigments* **2013**, 99, 74-81. 10.1016/j.dyepig.2013.04.023
- [224] L. Levi, Dissertation, *Synthese und Eigenschaften von Phenothiazinyl-Merocyaninen mit konjugierten und nichtkonjugierten Donoren für neuartige DSSC-Farbstoffe. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2015**.
- [225] Y. J. Chang, P.-T. Chou, Y.-Z. Lin, M. Watanabe, C.-J. Yang, T.-M. Chin, T. J. Chow, *Organic dyes containing oligo-phenothiazine for dye-sensitized solar cells. J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 21704-21712. 10.1039/C2JM35556F
- [226] Z. Wan, C. Jia, L. Zhou, W. Huo, X. Yao, Y. Shi, *Influence of different arylamine electron donors in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells. Dyes and Pigments* **2012**, 95, 41-46. 10.1016/j.dyepig.2012.03.028
- [227] P. Xue, J. Ding, P. Chen, P. Wang, B. Yao, J. Sun, J. Sun, R. Lu, *Mechanical force-induced luminescence enhancement and chromism of a nonplanar D–A phenothiazine derivative. J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 5275-5280. 10.1039/C6TC01193D
- [228] D. Hanss, O. S. Wenger, *Conformational Effects on Long-Range Electron Transfer: Comparison of Oligo-p-phenylene and Oligo-p-xylene Bridges. Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 3778-3790. 10.1002/ejic.200900396
- [229] X. Wang, J. Yan, Y. Zhou, J. Pei, *Surface Modification of Self-Assembled One-Dimensional Organic Structures: White-Light Emission and Beyond. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15872-15874. 10.1021/ja106354m
- [230] P. Chen, H.-M. Wang, G.-J. Liu, S. X.-A. Zhang, *Design, synthesis and properties of near-infrared molecular switches containing a fluorene ring. Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 4456-4463. 10.1039/C6OB00379F
- [231] S.-H. Lee, C. T.-L. Chan, K. M.-C. Wong, W. H. Lam, W.-M. Kwok, V. W.-W. Yam, *Design and Synthesis of Bipyridine Platinum(II) Bisalkynyl Fullerene Donor–Chromophore–Acceptor Triads with Ultrafast Charge Separation. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10041-10052. 10.1021/ja5040073
- [232] C.-H. Yang, H.-L. Chen, Y.-Y. Chuang, C.-G. Wu, C.-P. Chen, S.-H. Liao, T.-L. Wang, *Characteristics of triphenylamine-based dyes with multiple acceptors in application of dye-sensitized solar cells. J. Power Sources* **2009**, 188, 627-634. 10.1016/j.jpowsour.2008.12.026
- [233] C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L.-z. Wu, L. Sun, *Tuning the HOMO Energy Levels of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells Based on Br–/Br<sup>3–</sup> Electrolytes. Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13127-13138. 10.1002/chem.201000460
- [234] K. Ramki, N. Venkatesh, G. Sathiyam, R. Thangamuthu, P. Sakthivel, *A comprehensive review on the reasons behind low power conversion efficiency of dibenzo derivatives based donors in bulk heterojunction organic solar cells. Org. Electron.* **2019**, 73, 182-204. 10.1016/j.orgel.2019.05.047
- [235] F. Jin, B. Chu, W. Li, Z. Su, X. Yan, J. Wang, R. Li, B. Zhao, T. Zhang, Y. Gao, C. S. Lee, H. Wu, F. Hou, T. Lin, Q. Song, *Highly efficient organic tandem solar cell based on SubPc:C70 bulk heterojunction. Org. Electron.* **2014**, 15, 3756-3760. 10.1016/j.orgel.2014.10.019
- [236] Y. Xie, R. Xia, T. Li, L. Ye, X. Zhan, H.-L. Yip, Y. Sun, *Highly Transparent Organic Solar Cells with All-Near-Infrared Photoactive Materials. Small Methods* **2019**, 3, 1900424. 10.1002/smt.201900424
- [237] K. Nwe, M. W. Brechbiel, *Growing applications of "click chemistry" for bioconjugation in contemporary biomedical research. Cancer Biother. Radiopharm.* **2009**, 24, 289-302. 10.1089/cbr.2008.0626
- [238] E. H. Discekici, N. J. Treat, S. O. Poelma, K. M. Mattson, Z. M. Hudson, Y. Luo, C. J. Hawker, J. R. de Alaniz, *A highly reducing metal-free photoredox catalyst: design and application in radical dehalogenations. Chem. Commun.* **2015**, 51, 11705-11708. 10.1039/C5CC04677G

- [239] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Organic Photoredox Catalysis*. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166. 10.1021/acs.chemrev.6b00057
- [240] F. Speck, D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *N-Arylphenothiazines as strong donors for photoredox catalysis – pushing the frontiers of nucleophilic addition of alcohols to alkenes*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 52-59. 10.3762/bjoc.15.5
- [241] K. Kanemoto, Y. Sugimura, S. Shimizu, S. Yoshida, T. Hosoya, *Rhodium-catalyzed odorless synthesis of diaryl sulfides from borylarenes and S-aryl thiosulfonates*. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10640-10643. 10.1039/C7CC05868C
- [242] C.-T. Li, F.-L. Wu, C.-J. Liang, K.-C. Ho, J. T. Lin, *Effective suppression of interfacial charge recombination by a 12-crown-4 substituent on a double-anchored organic sensitizer and rotating disk electrochemical evidence*. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 7586-7594. 10.1039/C6TA11091F
- [243] J. Grolleau, P. Frère, F. Gohier, *Clean and Efficient Iodination of Thiophene Derivatives*. *Synthesis* **2015**, *47*, 3901-3906. 10.1055/s-0035-1560480
- [244] E. Miyazaki, A. Kaku, H. Mori, M. Iwatani, K. Takimiya, *5-Hexylthiophene-fused porphyrazines: new soluble phthalocyanines for solution-processed organic electronic devices*. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5913-5915. 10.1039/B910824F
- [245] A. J. J. M. van Breemen, P. T. Herwig, C. H. T. Chlon, J. Sweelssen, H. F. M. Schoo, S. Setayesh, W. M. Hardeman, C. A. Martin, D. M. de Leeuw, J. J. P. Valetton, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, A. R. Popa-Merticaru, S. C. J. Meskers, *Large Area Liquid Crystal Monodomain Field-Effect Transistors*. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2336-2345. 10.1021/ja055337I
- [246] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *A First Synthesis of Thiophene Dendrimers*. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2067-2070. 10.1021/ol025943a
- [247] P. W. Tan, M. Haughey, D. J. Dixon, *Palladium(ii)-catalysed ortho-arylation of N-benzylpiperidines*. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4406-4409. 10.1039/C5CC00410A
- [248] X. Yang, Y. Zhao, X. Zhang, R. Li, J. Dang, Y. Li, G. Zhou, Z. Wu, D. Ma, W.-Y. Wong, X. Zhao, A. Ren, L. Wang, X. Hou, *Thiazole-based metallophosphors of iridium with balanced carrier injection/transporting features and their two-colour WOLEDs fabricated by both vacuum deposition and solution processing-vacuum deposition hybrid strategy*. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7136-7148. 10.1039/C2JM14712B
- [249] (a) J.-H. Yum, D. P. Hagberg, S.-J. Moon, K. M. Karlsson, T. Marinado, L. Sun, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *A Light-Resistant Organic Sensitizer for Solar-Cell Applications*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1576-1580. 10.1002/anie.200804719; (b) J.-H. Yum, D. P. Hagberg, S.-J. Moon, K. M. Karlsson, T. Marinado, L. Sun, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *A Light-Resistant Organic Sensitizer for Solar-Cell Applications*. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1604-1608. 10.1002/ange.200804719
- [250] M. Paramasivam, A. Gupta, N. J. Babu, K. Bhanuprakash, S. V. Bhosale, V. J. Rao, *Funnel shaped molecules containing benzo/pyrido[1,2,5]thiadiazole functionalities as peripheral acceptors for organic photovoltaic applications*. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 66978-66989. 10.1039/C6RA06616J
- [251] V. Leandri, R. Ruffo, V. Trifiletti, A. Abbotto, *Asymmetric Tribranched Dyes: An Intramolecular Cosensitization Approach for Dye-Sensitized Solar Cells*. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 6793-6801. 10.1002/ejoc.201300962
- [252] D. Sahu, H. Padhy, D. Patra, D. Kekuda, C.-W. Chu, I. H. Chiang, H.-C. Lin, *Synthesis and application of H-Bonded cross-linking polymers containing a conjugated pyridyl H-Acceptor side-chain polymer and various carbazole-based H-Donor dyes bearing symmetrical cyanoacrylic acids for organic solar cells*. *Polymer* **2010**, *51*, 6182-6192. 10.1016/j.polymer.2010.10.018
- [253] D. W. Price, J. M. Tour, *Biphenyl- and fluorenyl-based potential molecular electronic devices*. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3131-3156. 10.1016/S0040-4020(03)00334-X
- [254] J. A. Riddle, X. Jiang, J. Huffman, D. Lee, *Signal-Amplifying Resonance Energy Transfer: A Dynamic Multichromophore Array for Allosteric Switching*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7019-7022. 10.1002/anie.200701410

- [255] T. Yang, Q. Liu, Y. Cheng, W. Cai, Y. Ma, L. Yang, Q. Wu, L. A. Orband-Miller, L. Zhou, Z. Xiang, M. Huxdorf, W. Zhang, J. Zhang, J.-N. Xiang, S. Leung, Y. Qiu, Z. Zhong, J. D. Elliott, X. Lin, Y. Wang, *Discovery of Tertiary Amine and Indole Derivatives as Potent ROR $\gamma$ t Inverse Agonists*. *ACS Med. Chem. Lett.* **2014**, 5, 65-68. 10.1021/ml4003875
- [256] H. Tan, C. Pan, G. Wang, Y. Wu, Y. Zhang, X. Chen, Y. Zou, G. Yu, M. Zhang, *Synthesis and characterization of conjugated polymers with main-chain donors and pendent acceptors for dye-sensitized solar cells*. *RSC Adv.* **2013**, 3, 16612-16618. 10.1039/C3RA42161A
- [257] K. L. Billingsley, S. L. Buchwald, *An Improved System for the Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides with Pinacol Borane*. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 5589-5591. 10.1021/jo800727s
- [258] M. J. Braun, I. Jung, *Dye-sensitized solar cells, metal complex dyes therefor, and methods for making such dyes*. *Solvay SA EP2720238 (A1)* **2014**.
- [259] H. Zhang, X. Liu, T.-T. Lu, P. Lv, W.-Y. Lai, *Monodisperse Six-Armed Starbursts based on Truxene-Cored Multibranching Oligofluorenes: Design, Synthesis, and Stabilized Lasing Characteristics*. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 3909-3917. 10.1002/chem.201805813
- [260] J. A. Christensen, B. T. Phelan, S. Chaudhuri, A. Acharya, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, *Phenothiazine Radical Cation Excited States as Super-oxidants for Energy-Demanding Reactions*. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 5290-5299. 10.1021/jacs.8b01778
- [261] G. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, H. Samson, *Synthesis of new thiophene compounds with large second order optical non-linearities*. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4743-4746. 10.1016/S0040-4039(00)97721-9
- [262] A. Mitsch, M. Böhm, P. Wißner, I. Sattler, M. Schlitzer, *Non-Thiol farnesyltransferase inhibitors: utilization of an aryl binding site by 5-arylacryloylaminobenzophenones*. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, 10, 2657-2662. 10.1016/S0968-0896(02)00088-3
- [263] G. Kirsch, D. Prim, F. Leising, G. Mignani, *New thiophene derivatives as potential materials for non linear optics*. *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, 31, 1005-1009. 10.1002/jhet.5570310451
- [264] T. Komiyama, Y. Minami, Y. Furuya, T. Hiyama, *Palladium/Copper Dual Catalysis for the Cross-Coupling of Aryl(trialkyl)silanes with Aryl Bromides*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1987-1990. 10.1002/anie.201712081
- [265] K. Kobayashi, M. S. Mohamed Ahmed, A. Mori, *Introduction of ethynylene and thienylene spacers into 2,5-diarylthiazole and 2,5-diarylthiophene*. *Tetrahedron* **2006**, 62, 9548-9553. 10.1016/j.tet.2006.07.097
- [266] S. Tanaka, D. Tanaka, A. Sugie, A. Mori, *Generation of metalated thiophenes with Grignard reagent and catalytic secondary amine for the cross coupling reaction with aryl halides*. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1173-1176. 10.1016/j.tetlet.2011.12.108
- [267] X. Wang, W.-L. He, Z. Yang, D. Wang, H. Cao, Z.-G. Zheng, Z. Liu, X. Liu, *The effects of asymmetric bent-shaped compounds on the temperature range and electro-optical performances of liquid crystalline blue phases*. *RSC Adv.* **2016**, 6, 110750-110757. 10.1039/C6RA22704J
- [268] C. Dou, S. Saito, L. Gao, N. Matsumoto, T. Karasawa, H. Zhang, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Sequential Electrophilic and Photochemical Cyclizations from Bis(bithienyl)acetylene to a Tetrathienonaphthalene Core*. *Org. Lett.* **2013**, 15, 80-83. 10.1021/ol303107y